

A γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása

Doktori értekezés

Farkas Mária

Témavezetők: Dóbé Sándor, az MTA doktora, egyetemi magántanár
Turányi Tamás, az MTA doktora, egyetemi tanár

ELTE TTK Környezettudományi Doktori Iskola

Vezető: Galács András, az MTA doktora, egyetemi tanár

Környezetkémia Program

Vezető: Turányi Tamás, az MTA doktora, egyetemi tanár

**MTA TTK, Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Környezetkémiai Csoport**



Budapest, 2014

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Második generációs bioüzemanyagok és szerves vegyipari alapanyagok.....	5
2.2. Az OH-reakciók irodalma	8
2.2.1. Az OH-gyök előfordulása és jelentősége.....	8
2.2.1.1. OH-gyök a troposzférában	8
2.2.1.2. OH-gyök az égésekben	12
2.2.2. Az OH-gyök reakciója ketonokkal és észterekkel	14
2.2.2.1. Az OH + alifás-keton reakciók kinetikája.....	14
2.2.2.2. Az OH + alifás-észter reakciók kinetikája	15
2.3. Gyűrűs észterek fotokémiája	17
3. Kísérleti módszerek.....	19
3.1. Gázfázisú elemi reakciók sebességi együtthatójának meghatározása	19
3.1.1. Gyorsáramlásos kísérleti módszer (DF-RF)	19
3.1.2. Impulzuslézer-fotolízis rezonancia-fluoreszcencia technika (PLP-RF).....	23
3.1.3. Gázelegy készítése kis gőznyomású reaktánsokkal	27
3.2. Fotokémiai kísérleti módszerek	31
3.2.1. Abszorpciós keresztmetszet meghatározása	31
3.2.2. A GVL exciplex-lézer fotolízise.....	32
3.3. Lökéshullámcső-módszer	37
3.4. Anyagok és tisztításuk	39
4. A kísérleti eredmények bemutatása és értékelése	42
4.1. A γ-valerolakton (GVL) hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának kinetikája	42
4.1.1. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának meghatározása DF-RF módszerrel.....	42
4.1.2. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-RF módszerrel	51
4.1.3. Az OH + GVL reakció kinetikai eredményeinek értékelése	54
4.1.3.1. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten	54
4.1.3.2. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése.....	56
4.2. Az OH + ELA reakció kinetikája szobahőmérsékleten	59
4.2.1. A kísérletek kivitelezése.....	59
4.2.2. Az eredmények bemutatása és értékelése	59
4.3. A GVL és ELA reaktivitása OH-gyökkel.....	64

4.4. A γ-valerolakton fotokémiája.....	68
4.4.1. A γ -valerolakton abszorpciós spektruma	68
4.4.2. A GVL fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározása gázfázisban.....	71
4.4.3. A GVL fotokémiája acetonitril oldatban	73
4.4.3.1. Analitikai vizsgálatok	73
4.4.3.2. A fotobomlási kvantumhatásfok meghatározása	80
4.4.3.3. A termékképződés kinetikájának vizsgálata	83
4.4.3.4. Termékképződési kvantumhatásfokok 248 nm-en.....	86
4.4.4. Az eredmények értékelése; a GVL fotobomlási mechanizmusa	87
4.5. Az ELA és GVL üzemanyag-használatához kapcsolódó reakciókinetikai és motorikus vizsgálatok	91
4.5.1. Az ELA termikus bomlásának vizsgálata lökeshullámcső-berendezésben.....	91
4.5.1.1. Az eredmények bemutatása	91
4.5.1.2. Az eredmények értékelése	93
4.5.2. A GVL motorikus és emissziós vizsgálata dízelmotorban	94
5. Az eredmények gyakorlati vonatkozásai.....	98
6. Összefoglalás	101
Farkas Mária PhD értekezésének kivonata	105
Abstract of the PhD Thesis by Mária Farkas	106
Irodalomjegyzék.....	107
Függelék	117
Tudományos közlemények jegyzéke.....	141
Köszönetnyilvánítás	144
Nyilatkozat	145
Tudományos közlemények	146

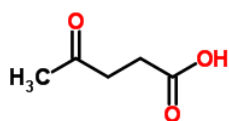
1. BEVEZETÉS

A szerves vegyipar alapanyagait és a közlekedésben használt üzemanyagok döntő többségét fosszilis eredetű nyersanyagból állítják elő. Nyilvánvaló, hogy a fosszilis nyersanyagok mennyisége véges, egyre növekvő árak és a környezetre gyakorolt káros hatásuk miatt szükséges új, alternatív üzemanyagokat és szerves vegyipari alapanyagokat találni. Így érthető, hogy az Európai Unió most induló „Horizon 2020” K+F programja kiemelt szerepet szán egy „bioalapú gazdaság” megteremtésének (European Commission 2011). A bioalapú gazdaság programjának egyik legfontosabb célja a fosszilis eredetű nyersanyagok minél szélesebb körű kiváltása megújuló biológiai anyagokra. A megújuló bioanyagok közül is egyre inkább előtérbe kerülnek az ún. *második generációs* (2G) bioüzemanyagok, ill. megújuló vegyipari alapanyagok (Brody 2011), (Tuck 2012).

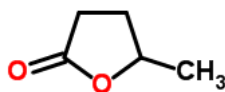
A 2G bioanyagokat az emberi fogyasztásra nem alkalmas növényi részekből, cellulózból, hemicellulózból és ligninből állítják elő, amelyek a hatalmas mennyiségű, évente újratermelődő biomasszából nyerhetők. Fontos szempont továbbá, hogy előállításuk nem jelent konkurenciát az élelmiszertermelés számára, szemben például a kukoricából gyártott bioetanollal (Tollefson 2008), (Tilman 2001). Az egyik legfontosabb, egyre nagyobb mennyiségben gyártott 2G bioanyag a *levulinsav* (4-oxopentánsav) (LA) (Fitzpatrick 1997), (Hayes 2005), amelyből előállítható a kutatásaim két modell molekulája a *γ-valerolakton* (GVL) és a *levulinsav-etilészter* (ELA).

A *γ-valerolakton* egy kellemes illatú, a természetben is előforduló öt szénatomos gyűrűs észter, amelynek előállítására szénhidrátokból Horváth István Tamás és munkatársai nagy hatékonyságú katalitikus eljárást dolgoztak ki (Horváth 2008). A magyar kutatók közleményének megjelenése óta robbanásszerűen megnőtt az érdeklődés a GVL biomasszából történő előállításával és szerves kémiai átalakításaival kapcsolatban. A témáról egy kiváló összefoglaló közlemény is megjelent a közelmúltban (Alonso 2013).

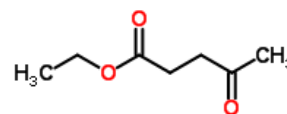
A *levulinsav-etilészter* biomasszából, levulinsavon keresztül az ún. BIOFINE ipari eljárással állítható elő; az ELA szintén ígéretes megújuló vegyipari alapanyag és bioüzemanyag (Hayes 2005).



levulinsav (LA)



γ-valerolakton (GVL)



levulinsav-etilészter (ELA)

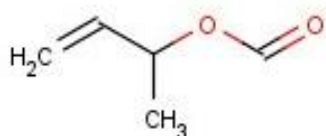
A bioalapú gazdaság megvalósításában kulcsfontosságú a *fenntarthatóság* szempontjának érvényesítése (Horváth 2010), (Dinya 2010), amelynél egyebek mellett, az új bioanyagnak a környezetre, a környezet kémiájára gyakorolt hatását is figyelembe kell venni. A bioanyagok, köztük a GVL és ELA, felhasználásuk során óhatatlanul kikerülnek a légkörbe, ahol kémiai reakcióikon keresztül befolyásolják a levegő minőségét. Belső égésű motorokban használva őket szintén keletkezhetnek belőlük káros anyagok. Az atmoszférában és az égésekben lezajló összetett kémiai folyamatokat, köztük a szennyezők keletkezését, számítógépes modellekkel vizsgálják. A modellek megbízhatóságát döntő mértékben a reakciómechanizmusban szereplő elemi reakciók és a fotokémiai folyamatok paramétereinek pontossága határozza meg. Értekezésemben ilyen paraméterek meghatározását és értelmezését tárgyalom.

Doktori munkámban alapvetően reakciókinetikai és fotokémiai *alapkutatási* szempontok alapján választottam a γ -valerolaktont és a levulinsav-etilésztert a kutatások modelljeként. Az alapkutatási érdekesség mellett az eredmények gyakorlati vonatkozásait is szem előtt tartottam. A következő elemi kémiai reakciók és fotokémiai folyamatok vizsgálatával foglalkoztam:



Kísérleteimben elemi kémiai reakciók sebességi együtthatóit (k_1 , k_2 és k_4) határoztam meg, vizsgáltam a hőmérséklet- és nyomásfüggésüket (T , p). A meghatározott kinetikai paraméterek alapján következtetéseket vontam le a molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolatáról. Meghatároztam a GVL abszorpciós keresztmetszetét ($\sigma_{\text{GVL}}(\lambda)$) a hullámhossz függvényében, amelynek felhasználásával megadtam a GVL fotobomlási kvantumhatásfokát (Φ_3), valamint a but-3-én-2-il-formiát (BF) és az acetaldehid primer termékképződési

¹



kvantumhatásfokát (Φ_{3a} , ill. Φ_{3b}). A GVL fotokémia vizsgálatával egyik legfőbb célom a fotobomlás mechanizmusának felderítése volt.

Az elemi reakciók közül az OH-reakciókat vizsgálták messze a leggyakrabban, amelyet számos kritikai adatgyűjtemény is tárgyal (Sander 2011), (Baulch 2005), (Ammann 2009). Meglepő azonban, hogy egyetlen közlemény sem jelent meg az OH + GVL (1), illetve OH + ELA (2) reakcióról.

A GVL egy gyűrűs észter, amelyben különböző típusú hidrogénatomok találhatók. Az OH-gyök és alifás észterek reakciójáról ismert, hogy a reaktivitásuk jelentősen nő a szénatomszám növekedésével, valamint hogy az alkoxil csoportokhoz közelebb eső hidrogénatomok reaktivitása jóval nagyobb (El Boudali 1996). Nem ismert azonban, hogy hogyan befolyásolja a gyűrűs szerkezet a reaktivitást az OH-gyökkel szemben, ugyanis egyetlen gyűrűs észterrel sem végeztek korábban kinetikai méréseket.

Az OH + GVL reakció *hőmérsékletfüggésének* tanulmányozásával választ kerestem arra a kérdésre, hogy vajon a reakció követi-e az Arrhenius-törvényt, vagy eltér attól. Az OH-gyök poláros molekulákkal végbemenő reakciójánál egyre több esetben azt tapasztalták, hogy a sebességi együttható az alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva egyre kevésbé csökken a hőmérséklet csökkenésével. Nem ismert azonban, hogy ez a jelenség tapasztalható-e egy gyűrűs észter reakciójánál is, ezért elhatároztam a hőmérsékletfüggés vizsgálatát. Ezen kívül a kísérleti eredményeket össze akartam hasonlítani a Csoportunkban korábban végzett kvantumkémiail és elméleti reakciókinetikai számítások eredményeivel is (Farkas 2014).

Az OH-reakciók vizsgálatát az impulzuslézer-fotolízist alkalmazó (PLP), ill. gyorsáramlásos (DF) ún. „direkt” reakciókinetikai módszerekkel végeztem kutatócsoportunkban Budapesten (a továbbiakban, Csoportunkban). Az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltam.

Irodalmi kísérleti adatok hiányában az OH + ELA reakció sebességi együtthatója becsülhető az Atkinson által javasolt *csoportadditívási eljárás* alapján (Kwok 1995), mivel az ELA molekulában olyan funkciós csoportok vannak ($-\text{CH}_3$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$), amelyekre javasoltak csoportérzékenységi faktorokat. Kérdés azonban, hogy ez a becslési módszer mennyire használható egy olyan molekulatípus (oxo-észter) esetében, amelyre még egyetlen sebességi együtthatót sem határoztak meg.

Az alifás észterek fényelnyelése széles abszorpciós sávval a rövid UV hullámhossz tartományba esik (Coyle 1978). Tudomásom szerint nem ismert azonban a γ -valerolakton abszorpciós spektruma. Ezért, valamint a kvantumhatásfokok számítása céljából,

meghatároztam az abszorpciós keresztmetszetet a hullámhossz függvényében, acetonitril és víz oldószerben, és 193 nm-en gázfázisban. A kvantumhatásfok meghatározására korábban kidolgoztunk egy eljárást, amelyben az impulzuslézer-fotolízist gázkromatográfiás analízisekkel kapcsoltuk össze (PLP-GC) (Nádasdi 2007), (Nádasdi 2010). A GVL fotokémiáját csak egyetlen, bár igen színvonalas klasszikus fotokémiai munkában közölték (Simonaitis 1969). A szerzők 1-nél lényegesen kisebb fotobomlási kvantumhatásfokot határoztak meg 253,7 és 238,0 nm hullámhosszon (Simonaitis 1969). Ez meglepő a nagy energiát képviselő rövid hullámhosszak miatt, ezért elhatároztam, hogy a fotobomlási kvantumhatásfokot a GVL fogyásának mérésével határozom meg impulzuslézer-fotolízissel 193 és 248 nm hullámhosszon. A fotobomlási kvantumhatásfokot gázfázisban (193 nm) és acetonitril oldatban (193 és 248 nm) határoztam meg. Kvantitatív és kvalitatív analitikai módszerekkel vizsgáltam a termékek keletkezését. Egy új fotobomlási mechanizmus megadása volt a célom és annak megvizsgálása, hogy az általam felállított mechanizmus mennyire egyezik az irodalomban közölttel (Simonaitis 1969).

Néhány évvel ezelőtt a levulinsav-etilésztert javasolták bioüzemanyagnak (Christensen 2011), (Fagan 2006). A robbanómotorban az ELA magas hőmérsékletű égésénél végbemegy a molekula termikus bomlása is, ahogyan ez más üzemanyagoknál is részét képezi az égési folyamat mechanizmusának (Warnatz 2001), (Gardiner 2000). A magas hőmérsékletű pirolízis kísérleti vizsgálatára a legalkalmasabb a lökeshullámcső (ST) -eljárás, amely azonban rendkívül költséges. Így nagyon örültem annak, hogy ilyen típusú kutatásokat végezhettem Németországban a Karlsruhei Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Intézetében. Lehetőségem nyílt arra, hogy a (4) unimolekulás bomlási reakció kinetikáját a reakcióban keletkező hidrogénatomok detektálásával mérjem az ST-berendezésben.

A reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálatok mellett bekapcsolódtam a GVL motorikus vizsgálatába a BME Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszékén (Berecky 2014).

Értekezésemben az atomok és szabadgyökök képleteiben a reakciókinetikai és fotokémiai irodalomban kialakult gyakorlatnak megfelelően az esetek többségében elhagytam a párnélküli elektronok ponttal való jelölését. Kivételt akkor tettem, amikor egyértelművé kellett tenni, hogy szabadgyökről van szó, illetve hogy a molekula mely részén található a párnélküli elektron. A nyomásokat mbar egységben, a koncentrációt molekula cm^{-3} egységben, míg az energiát kJ-ban adom meg. A mérési eredmények 2σ hibával szerepelnek, ami minden esetben csak statisztikus bizonytalanságot jelent és nem tartalmazza az esetleges rendszeres hibákat.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Második generációs bioüzemanyagok és szerves vegyipari alapanyagok

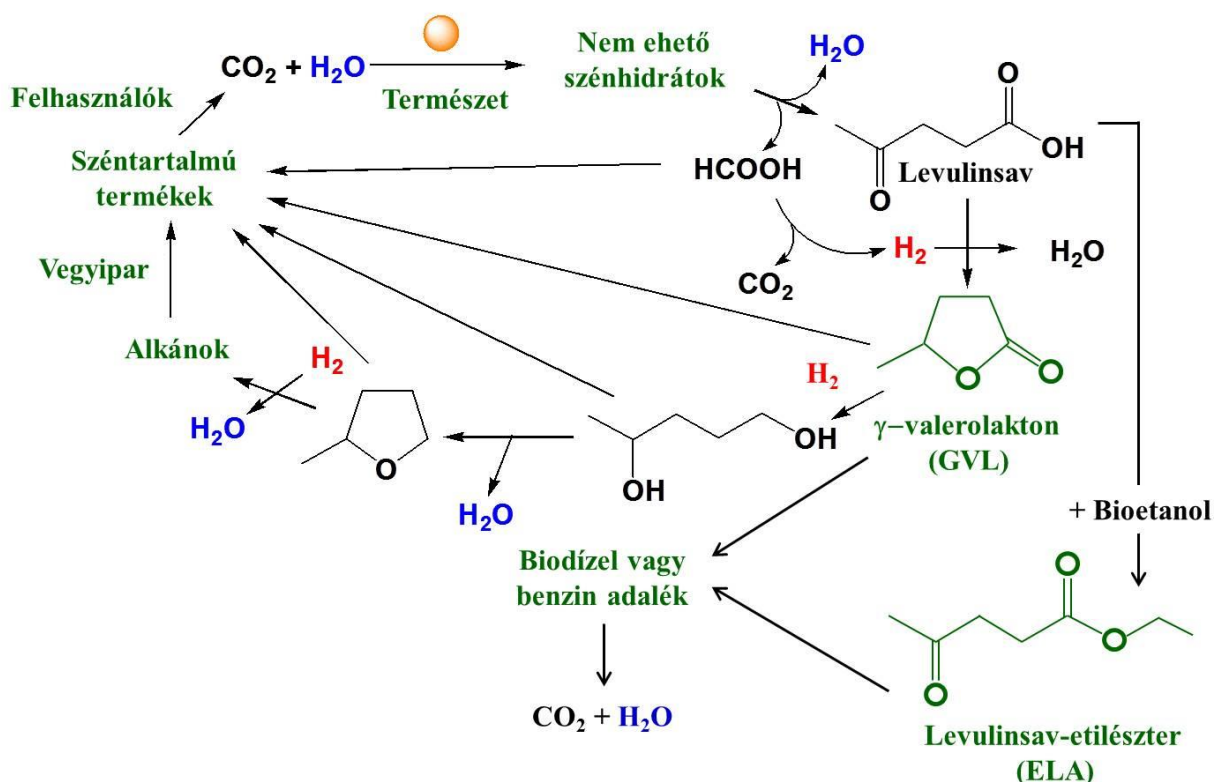
Közismert tény, hogy a rendelkezésre álló fosszilis nyersanyagok vészesen fogynak, ezért szükséges a fosszilis alapú energiahordozók és vegyipari alapanyagok kiváltása megújuló energiahordozókra illetve alapanyagokra. A megújuló bioanyagok sorába tartoznak az úgynevezett „második generációs” bioüzemanyagok és vegyipari alapanyagok, amelyek előállíthatók biomasszából, növényi eredetű, étkezési célokra nem alkalmas növényi részekből (cellulóz, hemicellulóz, lignin), így nem jelentenek konkurenciát az élelmiszertermelésnek, szemben például a kukoricából gyártott bioetanollal. A biomasszából ipari léptékben kidolgozott savas hidrolízissel ma már sok ezer tonnás termeléssel állítanak elő levulinsavat (Fitzpatrick 1997) (4-oxopentánsav vagy acetylpropionsav, LA), ez pedig tovább alakítható egyéb szervesvegyipari alapanyaggá és 2G bioüzemanyaggá. Ezek közé tartozik az általam tanulmányozott öt szénatomos gyűrűs észter, a γ -valerolakton (GVL) (Horváth 2008) és a levulinsav etilésztere (ELA) (Hayes 2009).

A γ -valerolakton a természetben előforduló gyümölcs lakton, amelyet régóta alkalmaznak az iparban élelmiszer-adalékként. Színtelen, kellemes illatú folyadék. Kiváló tulajdonságai közé tartozik, hogy tág hőmérséklet-tartományban folyadék-halmazállapotú marad, ezért könnyű tárolni és szállítani. Vízzel nem képez azeotrópot, hanem korlátlanul elegyedik, ami megkönnyíti a természetes lebomlását. Érdekes megemlíteni, hogy gyújtófolyadékként, és kellemes illata miatt díszgyertyákban is egyre szívesebben használják (Fábos 2009).

Az Eötvös Loránd Tudományegyetemen Horváth István Tamás professzor vezetésével kidolgoztak egy eljárást (ld. a 2.1. ábrát), amellyel a GVL nagy hatékonysággal előállítható szénhidrátokból (Horváth 2008). A folyamat egy többlépéses homogén katalízist alkalmazó reakciósor. Első lépésben glükózból vízelvonással hangyasav és levulinsav keletkezik, majd hidrogénezéssel kapjuk a GVL molekulát. A technológia egyediségét az adja, hogy a hidrogénezést nem gázhalmazállapotú hidrogénnel végzik, ami nagyon energiaigényessé tenné egy ipari eljárást. A levulinsav előállítása során keletkező hangyasavból nyerik a szükséges hidrogént, egy ún. Shvo-féle diruténium-komplexet használva katalizátorként. A reakcióhoz a legtöbb esetben 100 °C körüli hőmérsékletet használnak, de ez még így is jóval enyhébb, mint a katalitikus hidrogénezés erélyes körülményei. A reakció hozama nagyon kedvező módon több mint 90% (Mehdi 2008) (Fábos 2009). Megállapítható, hogy ennek a

reakciósornak a végrehajtása nem terheli a környezetet, mert szén-dioxidra nézve semlegesnek tekinthető, vagyis annyi szén-dioxid jut az eljárás során ki a környezetbe, mint amennyit maga a folyamat is felhasznál.

Horváth és munkatársai alapvető fontosságú közleményének (Horváth 2008) megjelenése után ugrásszerűen megnőtt az érdeklődés a GVL téma kutatása iránt. Ezt jelzi, hogy míg például 2008-ban mindössze 8 cikket közöltek a γ -valerolaktonról, ez a szám 2013-ban 68-ra nőtt meg (Web of Science, 2014. február 21-i statisztika). Az elmúlt évben egy kiváló összefoglaló közleményt is közöltek a GVL kutatásáról (Alonso 2013). A cikkek szinte kizárólag szerveskémiai munkák, amelyek a GVL különböző előállítási módjaival és átalakításaival foglalkoznak egyéb értékes vegyi anyagokká, „platform” molekulákká (ld. a 2.1. ábrát is). Nagy érdeklődés van ezen kívül a GVL környezetbarát, „zöld” oldószerként használatával kapcsolatban is, mert kiválthatók vele például a halogéntartalmú oldószerek (Alonso 2013), (Gurbuz 2013). Szemben a nagyszámú szerveskémiai közleménnyel, alig található cikk a GVL reakciókinetikájáról, fotokémiájáról és égéskémiájáról.



2.1. ábra. „A γ -valerolakton gazdaság”: az ábra a (Horváth 2010) közlemény felhasználásával készült.

A levulinsav-etilészter előállítása "biofinomítással" (az úgynevezett BIOFINE eljárással) közel jár az ipari megvalósításhoz (Hayes 2005), (Hayes 2009). A BIOFINE eljárás alkalmazásakor a biomassa híg kénsavas hidrolízisével jó kitermeléssel levulinsav gyártható, amelyből etanollal (célszerű módon bioetanollal) észteresítve állítható elő a levulinsav-etilészter (ELA). Olaszországban (Caserta) 50 tonna/nap kapacitással működik egy ELA próbaüzem, amelynek termelését napi 3000 tonnára kívánják növelni a közeljövőben.

A levulinsav-etilészter, hasonlóan a GVL-hez, magas forrásponttal és alacsony olvadásponttal rendelkezik, ezért széles hőmérséklettartományban folyadék halmazállapotú marad. Színtelen, gyümölcsös illatú, alacsony gőznyomású folyadék. Közöségek körülmények között a levegő oxigénjével nem reagál, vízzel korlátlanul elegyedik. Az ELA kis mennyiségben biológiai úton is keletkezik a növényekben, ami arra utal, hogy képes nem környezetszennyező módon lebomlani a környezetben.

A GVL és ELA bioüzemanyagként, oldószerként és szerves vegyipari alapanyagként történő felhasználásakor elkerülhetetlen, hogy kikerüljenek a légkörbe, ezért kulcsfontosságú, hogy az ipari méretű alkalmazásuk előtt megbízható ismereteket szerezzünk a molekulák légkörkémiájáról, légköri reakcióik reakciókinetikájáról és fotokémiájáról. A zöld kémia egyik alapelve (Anastas 2000), hogy célszerű az alternatív üzemanyagokat és vegyipari alapanyagokat még felhasználásuk előtt a lehető legrészletesebben megvizsgálni, és feltárni a lehetséges egészség- és környezetkárosító hatásait. Elsősorban ez jelenti a gyakorlati vonatkozását az értekezésemben bemutatásra kerülő reakciókinetikai és fotokémiai alapkutatásoknak.

2.2. Az OH-reakciók irodalma

Értekezésem jelentős részben a γ -valerolakton (GVL) és a levulinsav-etilészter (ELA) hidroxilgyökökkel végbemenő elemi reakciójának kinetikai vizsgálatával foglalkozik. Az OH-gyök reakcióiról közzétették messze a legtöbb cikket a kinetikai szakirodalomban, amit számos összefoglaló munka, kritikai elemzés és monográfia is tárgyal, így például (Atkinson 1989), (Atkinson 2004), (Kurylo 2003), (Atkinson 2003), (Baulch 2005), (Sander 2011), (Finlayson-Pitts 2000), (Warnatz 2001). Ennek ellenére, tudomásom szerint egyetlen dolgozatot sem közöltek az OH + GVL és az OH + ELA reakcióról, sőt más gyűrűs észterrel, illetve oxo-észterrel végbemenő OH-reakcióról sincsenek irodalmi ismeretek. Ezért a következő irodalmi részben az OH-gyök előfordulásának és jelentőségének rövid bemutatása után az alifás ketonokkal és észterekkel végbemenő reakcióit tárgyalom, amelyek a legtöbb hasonlóságot mutatják az általam tanulmányozott két reakcióval.

2.2.1. Az OH-gyök előfordulása és jelentősége

Az OH-gyök elemi reakciói több évtized óta a reakciókinetikai kutatások előterében állnak, ami érthető az OH-gyök nagy gyakorlati, főleg légköri és égéskémiai jelentősége miatt, sokszínű reaktivitási sajátosságokat mutató alapkutatási érdekessége alapján, valamint azért, mert sokféle és egyre pontosabb módszer áll rendelkezésre az OH-reakciók kinetikai vizsgálatára (Finlayson-Pitts 2000), (Warnatz 2001), (Kurylo 2003).

2.2.1.1. OH-gyök a troposzférában

A Föld légkörének alsó, 10 – 15 km vastagságú rétege a troposzféra, itt játszódnak le az időjárási jelenségek, ide kerülnek először a Föld felszínéről a természetes eredetű és az emberi tevékenységből származó légszennyezők. A troposzféra hőmérséklete közel lineárisan csökken a magassággal, ez a trend megfordul azonban a tropopauza felett a sztratoszférában, ahol a hőmérséklet újra növekszik, ami megakadályozza a szennyező anyagok feljutását a sztratoszférában (Mészáros 1997). A légszennyezők, köztük a biológiai és antropogén eredetű szerves anyagok elsősorban azért nem halmozódnak fel a troposzférában, mert hatékony fotooxidációs folyamatokban lebomlanak széndioxiddá, vízzé és egyszerű szervetlen molekulákká (HCl, HF, stb), valamint száraz- és nedves úton kiülepednek. A lebomlás legfontosabb iniciálási lépése a hidroxilgyökökkel végbemenő reakció, ezért szokás az OH-gyököt a légkör „mosószerének” („detergent” vagy „scrubber”) is nevezni (Finlayson-Pitts

2000), (Warneck 2000), (Wayne 2000). Nagy légköri szerepéhez képest az OH-gyök átlagos koncentrációja a troposzférában nagyon kicsiny, globális átlagos koncentrációja $\sim 10^6$ molekula cm^{-3} (Heard 2003), és egyensúlyban van, ami nagy reaktivitásának és annak köszönhető, hogy kémiai láncreakciókban újraképződik. Az OH-koncentráció lényegesen nagyobb a szennyezett városi levegőben, függ továbbá a földrajzi helytől és az évszaktól.

Az OH-gyök legfontosabb forrása a troposzférában az ózon fotolíziséből keletkező gerjesztett oxigénatom ($\text{O}(^1\text{D})$) és a vízmolekula reakciója:



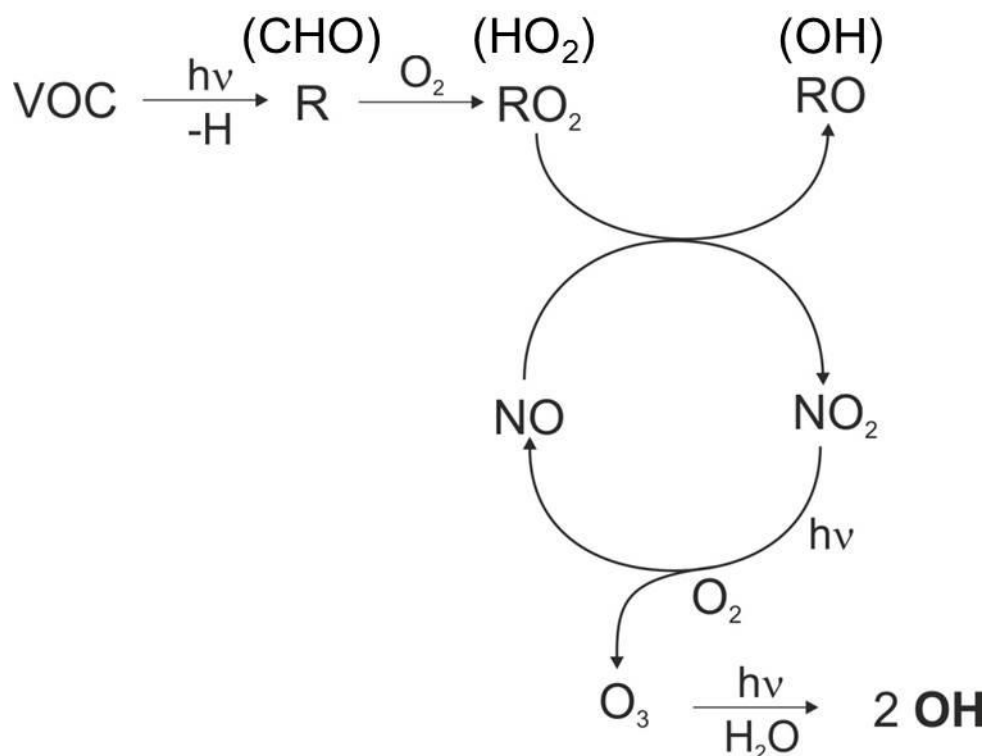
Az ózon a troposzférában a (2.4.) – (2.5.) reakciósorban keletkezik.



A fenti reakcióséma szerint keletkezik az OH-gyök az érintetlen (az emberi hatásoktól távol eső) és a szennyezett troposzférában egyaránt². Kb. 1 ppt-nél nagyobb NO koncentrációnál³, így a szennyezett városi levegőben, a primer OH-forrásokkal szemben előtérbe kerül az OH-gyök keletkezése szekunder folyamatokban, ami jelentős részben az illékony szerves anyagok (VOC) lebomlásával kapcsolatos kémiai láncreakcióban valósul meg. Ennek vázlatát mutatja a 2.2. ábra.

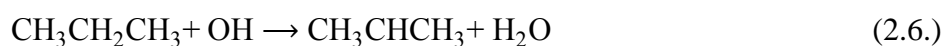
² További primer légköri hidroxilgyök-források a salétromossav (HONO) és H_2O_2 fotolízise.

³ ppt: $2,46 \cdot 10^7$ molekula cm^{-3} ; a ppb, ill. ppm ennek ezer, ill. milliószorosa ($T = 298 \text{ K}$ és $p = 1 \text{ bar}$).



2.2. ábra. Hidroxilgyök keletkezése légköri szerves molekulák (VOC) lebomlásakor láncreakcióban. Az R szabadgyök jelölhet például egy alkilgyököt (szénhidrogén lebomlása), vagy formilgyököt (formaldehid lebomlása). A séma az (Atkinson 2000) dolgozat alapján készült.

A 2.2. ábrán vázolt reakcióláncban a légköri szerves molekulából (RH) hidrogénlehasítási reakcióval, illetve fotolízis útján egy szénencentrált szabadgyök (R) keletkezik, ami pillanatszerűen reagál oxigénmolekulával a levegőben. A keletkező alkilperoxil- (RO_2), ill. hidroperoxilgyök (HO_2) felelős az $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ átalakulásért, és így az OH-gyök döntő hányadának keletkezéséért a troposzférában és nagyon fontos módon, a troposzférikus ózon létrejöttéért (ld. a 2.4. és 2.5. egyenleteket). A nitrogénoxid mellett alkoxilgyök (RO) is keletkezik, ami sokféle úton reagálhat tovább. Reagálhat O_2 -vel, NO_x -el (NO és NO_2), termikusan elbomolhat, illetve izomerizálódhat (Devolder 2006), (Atkinson 2000). Így például a propán légköri lebomlásakor keletkező 2-propoxilgyök oxigénmolekulával reagálva acetonná és HO_2 -gyökké alakul:





Az aceton további légköri oxidációja szintén az OH-gyökkel végbemenő reakcióval indul, ill. még a troposzférára jellemző viszonylag hosszabb hullámhosszakon ($\lambda \geq 290$ nm) is végbemegy a fotobomlása. Az acetonnak sok más forrása is van, kémiai és fotokémiai is aktív, ezért különösen fontos szerepet játszik a troposzféra kémiájában (részletesebben ld. a 2.2.2.1. szakaszban). Egyetlen szerves molekula teljes lebomlásakor, a molekulafajtától és a légköri fotooxidációs körülményektől függően, jelentős számú OH-gyök és O_3 -molekula jön létre, miközben hasonlóan az acetonhoz, különböző oxigéntartalmú köztitermékek: alkoholok, aldehidek, ketonok, polifunkciós molekulák, stb. keletkeznek (Finlayson-Pitts 2000), (Atkinson 2000). Ezeknek az illékony, oxigéntartalmú légköri szerves molekuláknak természetes és antropogén (az emberi tevékenységhez köthető) forrásai is vannak és összreaktivitásuk (OH-reakciójuk sebessége) összemérhető a metánéval, annak ellenére, hogy a metán sokkal nagyobb koncentrációban van jelen a légkörben (Singh 2004), (Finlayson-Pitts 2000).

Amint az előzőekben utaltam rá, az $\text{RO}_x - \text{NO}_x$ reakcióciklusok fontos vonása, hogy bennük az OH-gyök mellett O_3 keletkezik. Ez a troposzférában lévő ózon a „rossz ózon”, ami szemben a sztratoszférában található, a Földet védő ózonréteggel, káros az élő szervezetekre és az emberi egészségre (Hall 1992), terméskiesést okoz és károsítja a szerkezeti anyagokat (Graedel 1986), (Cvitas 2005). Emellett a troposzférikus ózon – a széndioxid és a metán után – a harmadik legfontosabb üvegházhatású gáz, és így az egyik legfontosabb kapcsolatot jelenti az éghajlatváltozás és a légkör kémiájának kölcsönhatásában. A GVL és ELA fotooxidációja várhatóan a fentiekben vázolthoz hasonló mechanizmussal megy végbe a légkörben. A mechanizmus elemi lépéseinek laboratóriumi kutatása fontos nemcsak alapkutatási szempontból, de az eredmények alapján megállapításokat tehetünk arról is, hogy a GVL és ELA gyakorlati felhasználása milyen hatást gyakorol a levegő minőségére és az éghajlatváltozásra.

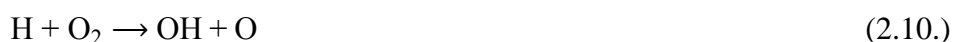
Az elmúlt évben tették közzé az ENSZ Éghajlatváltozási Kormányközi Testülete (International Panel on Climate Change, IPCC) Ötödik Értékelő Jelentését (Stocker 2013). A tudományos jelentés készítői a korábbiaknál is határozottabban fogalmazva megállapítják, hogy a világméretű felmelegedés ma már tudományosan megalapozott tény, amit igen nagy valószínűséggel, döntő mértékben az emberiség által a légkörbe juttatott üvegházhatású gázok növekvő koncentrációja okoz. Közismert, hogy a széndioxid az ember által kövtelenül

befolyásolható legfontosabb üvegház-gáz, amelynek globális légköri koncentrációja az iparosodás kezdete óta (amit 1750-re tesznek) mintegy 40%-al, a második legfontosabb metáné pedig 150%-al nőtt 2011-re. Az átlagos földfelszíni hőmérsékletnövekedés 1880 és 2012 között +0,85 °C volt, és az átlaghőmérséklet egyre gyorsuló mértékben növekedett a legutóbbi évtizedekben. Az IPCC jelentés előrejelzéseket tesz a felmelegedés lehetséges következményeiről, amelyek közül az egyik legaggasztóbb, hogy a tengerek szintje az évszázad végére még a legkedvezőbb modellszámítások szerint is mintegy 40 cm-t emelkedik (Stocker 2013).

2.2.1.2. OH-gyök az égésekben

A fűtés, a villamosenergia-termelés, a belső égésű motorok működése a mai napig döntő mértékben égési folyamatokon alapul (Turns 2000). Az égések a légkör kémiai folyamataihoz hasonlóan alapvetően oxidációs láncreakciók, így sokban hasonlítanak egymáshoz, azonban lényeges eltérések is vannak köztük. Az OH-reakciók vonatkozásában hasonlóságot jelent például, hogy az OH-gyök nagyon fontos lánckezdő reaktáns a magas hőmérsékletű oxidációkban is. Lényeges eltérés viszont például az, hogy az OH-gyök keletkezésében nem játszanak szerepet fotokémiai folyamatok, és sok esetben azok az OH-reakciók is fontosak az égésekben, amelyeknek nagy az aktiválási energiája (Warnatz 2001).

Amennyiben az égések elemi reakciói közül egyetlen reakciót kellene megjelölni, ami a legfontosabb, vagy a leginkább karakterisztikus az égési folyamatokra, az valószínűleg az a lánccélágazási lépés lehetne, amelyben a H-atomból két másik szabadgyök, köztük OH keletkezik:



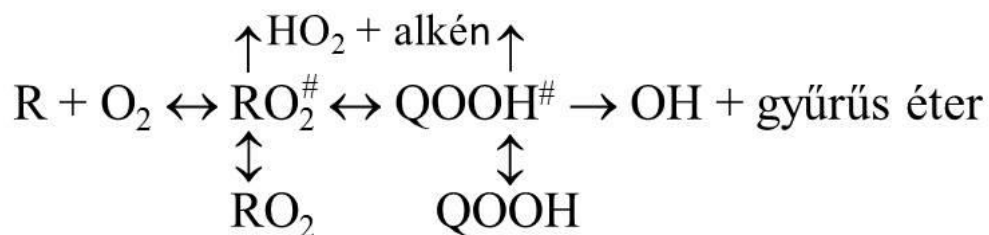
Példaként megemlítem, hogy a metánláng számítógépes modellezésében a (2.10.) reakciót találták a legfontosabbnak, amelynek kinetikai és termokémiai paraméterei leginkább meghatározzák a számított eredmények pontosságát (Turányi 2002).

Az összes szerves anyag égésében nagyon fontos a hidroxil- és metilgyök reakciója egymással. Viszonylag újabb keletű eredmény annak felismerése, hogy a két gyök nemcsak lánccétörési kombinálódási reakcióban (2.11.) vesz részt, hanem láncfolytatási szerepet is játszik (2.12.) az égésekben, amelynek során a nagyon reaktív $^1\text{CH}_2$ -gyök keletkezik (Deters 1998), (Jasper 2007):





Az előző szakaszban bemutattam az RO₂-gyök légkörkémiai jelentőségét. Az R + O₂ reakciók kinetikája nagyon fontos az égésekben is, ahol azonban előtérbe kerül a viszonylag nagy aktiválási energiát igénylő ROO → QOOH molekulán belüli hidrogénvándorlás és az ezt követő QOOH → OH + (gyűrűs molekula) bomlási reakció (ld. a 2.3. ábrát is). Az alkilgyökök reakciója oxigénmolekulával az egyik legtöbbet tanulmányozott és a legtöbb vitát kiváltó reakció az égéskinetikában. A legutóbbi időben végzett magas színvonalú kísérleti és elméleti kutatások eredményeként egységes kép alakult ki az R + O₂ reakciók mechanizmusáról, amelyről két összefoglaló közlemény is megjelent (Rienstra-Kiracofe 2000), (Taatjes 2006). Érdekességgént megemlítem, hogy a döntő kísérleti eredményeket az alkilhidroperoxil-gyök (QOOH) bomlásakor keletkező OH-gyök kinetikai vizsgálatával érték el a kutatók (Taatjes 2006) és egy legújabb közlemény alapján lehetőség nyílik az QOOH-gyök közvetlen detektálására és elemi reakcióik vizsgálatára (Zádor 2013).



2.3. ábra. Alkilgyök oxidációja magasabb hőmérsékleteken ($T > 600$ K); a # kémiaailag aktivált részecskét jelöl (Taatjes 2006).

Gyakorlati fontosságuknak megfelelően az OH-gyök és alifás szénhidrogének elemi reakcióit tanulmányozták legtöbbször az égések hőmérsékletén (Baulch 2005). A második generációs bioüzemanyagok (2G) körében a n-butanol alkalmazott és alapkutatása kapta legtöbb figyelmet az elmúlt 8 – 10 évben (Kohse-Hoeinghaus 2010), (Westbrook 2013), (Atsumi 2008). A n-butanolnak nagyon sok kedvező tulajdonsága van használatához belső égésű motorokban, jól elegyedik benzinnel, viszonylag nagy az égéshője, nem korrozív, stb., ezért szokás "biobenzinnek" („biogasoline”) nevezni (Zhang 2010). Így érthető, hogy nagyon megnőtt az érdeklődés az OH-gyök és n-butanol reakciójának kinetikája iránt (Dillon 2005), (Carr 2008), (Vasu 2010), (Pang 2012), (Zhou 2011). Egy, a közelmúltban megjelent közleményben a szerzők az OH + n-butanol reakciót lökéshullámcső-kísérletekkel (ST-kísérletek) tanulmányozták ($T = 900 - 1200$ K), és az OH-gyököt lézer abszorpció

módszerrel detektálták (Pang 2012). Meghatározták a bruttó reakció sebességi együtthatóját, és irodalmi eredmények alapján javaslatot tettek a hidrogénlehasítási reakciósatornák relatív jelentőségére vonatkozóan. Szemben a n-butanollal, tudomásom szerint egyetlen cikk sem jelent meg az OH + GVL és OH + ELA reakció kinetikájáról.

2.2.2. Az OH-gyök reakciója ketonokkal és észterekkel

A γ -valerolakton molekula gyűrűjében egy észtercsoport és a nyílt láncú levulinsav-etilészter molekulában az észtercsoport mellett egy karbonilcsoport található. Ezért, a több hasonlóságot nyújtó közlemények hiányában a következő szakaszokban az OH-gyök alifás ketonokkal és alifás észterekkel végbemenő reakciójának kinetikáját mutatom be röviden.

2.2.2.1. Az OH + alifás-keton reakciók kinetikája

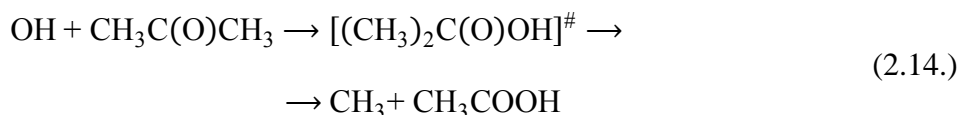
Aceton. Az aceton hidroxilgyökökkel lejártszódó reakciójának kinetikájáról számos kísérleti és elméleti cikk jelent meg, és ma már az egyik legjobban ismert elemi reakció a kinetikai irodalomban (Sander 2011), (Ammann 2009). Ez érthető az aceton nagy légkörkémiailag jelentősége, az OH-reakció szokatlan kinetikai viselkedése miatt és azért is, mert jelentős vita után csak néhány évvel ezelőtt tisztázódott a reakció molekuláris mechanizmusa.

Talán kissé meglepő, hogy az aceton a harmadik legnagyobb koncentrációban jelenlévő szerves anyag a troposzférában (a metán és a metanol után) (Singh 2004), (Lewis 2005). Fő légköri forrásai a növények által kibocsátott szerves anyagok és az antropogén eredetű szénhidrogének légköri oxidációja (ld. a 2.2.1.1. szakaszban is). Az aceton légköri lebomlásának első lépése az OH-gyökkel végbemenő reakció és a fotolízis (Jaegle 2001), (Blitz 2002), (Nádasdi 2007).

Az IUPAC kritikai adatgyűjteményeiben hosszú ideig azt javasolták, hogy az OH + aceton reakció hőmérsékletfüggése leírható az Arrhenius-törvénnyel (ld. pl. (Atkinson 1997)), és ennek megfelelően szerepelt ez a reakció a légkörkémiailag modellszámításokban. A 2000-es évek elejétől kezdődően azonban sok reakciókinetikai laboratóriumban megismételték a kísérleteket, kiterjesztve a mérések hőmérsékletét a szobahőmérséklet alatti tartományra (Wollenhaupt 2000b), (Gierczak 2003), (Davis 2005), (Farkas 2005). Ma már általánosan elfogadott, hogy az OH + aceton reakció nem követi az Arrhenius-törvényt, a sebességi együttható ~250 K alatt gyakorlatilag nem csökken a hőmérséklet csökkenésével (Sander 2011), (Ammann 2009). Elméleti munkák a reakcióban keletkező hidrogénhidás-komplexek

szerepével magyarázták a tapasztalt hőmérsékletfüggést (Vasvári 2001), (Vandenberk 2002), (Henon 2003).

A korábbi években élénk vita alakult ki az OH + aceton reakció termékképződési kinetikájáról, a hidrogénlehasítás (2.13.) és az addíciós-eliminációs reakcióút (2.14.) relatív jelentőségéről (Wollenhaupt 2000a), (Vasvári 2001), (Talukdar 2003), (Vandenberk 2002):



A mára általánosan elfogadott kép szerint a reakció gyakorlatilag csak hidrogénlehasítással (2.13.) megy végbe, és az OH-gyök addíciója a >C=O csoportra nem játszik szerepet (Sander 2011), (Ammann 2009).

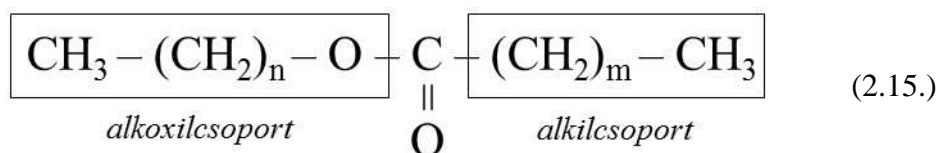
Egy újabb dolgozatban a hidroxilgyökök és alifás ketonok, köztük az aceton, kinetikáját az égésekre jellemző magas hőmérsékleteken, ST-berendezésben tanulmányozták, és a légkörkinetikai munkákban meghatározott sebességi együtthatókkal összhangban lévő eredményeket kaptak (Lam 2012a).

Hosszabb szénláncú ketonok. A szénatomszám növelésével nő az alifás ketonok és OH-gyök bruttó reakciójának sebességi együtthatója. Ez a reaktivitás-növekedés azonban nem egyenletes, mert az α -helyzetben lévő CH₂-csoport hidrogénjei kisebb sebességgel reagálnak (Wallington 1987), (Le Calvé 1998), (Szabó 2008). A tapasztalt jelenség jól értelmezhető a karbonilcsoport negatív induktív hatásával és azzal, hogy a hidroxilgyökök elektrofil reaktánsként viselkedik (Mellouki 2003), (Atkinson 2003). A γ -helyzetű CH₂-csoport hidrogénjei azonban éppen ellenkezőleg, jelentősen megnőtt reaktivitást mutatnak, amit egy viszonylag stabil hattagú gyűrűs komplex kialakulásával és a reakció aktiválási energiáját csökkentő hatásával magyaráznak (Mellouki 2003), (Alvarez-Idaboy 2004).

2.2.2.2. Az OH + alifás-észter reakciók kinetikája

A rövidebb szénláncú alifás észterek gyakran használt oldószerek, és keletkeznek légköri fotooxidációs folyamatokban is. A nagyobb (C₁₆ – C₁₈) szénatomszámú telített- és telítetlen zsírsav-metilészterek elegyéből állnak a leggyakrabban használt biodízel üzemanyagok (Atkinson 2003), (Sharma 2008). Az észterek légköri lebomlásának legfontosabb iniciálási lépése az OH-gyökkel végbemenő reakció, és égéskémiájukban is ez az egyik legfontosabb lánckezdő reakció.

Az OH + észter reakciók a ketonok reakcióihoz hasonlóan, hidrogénlehasítási mechanizmussal mennek végbe, és a sebességi együttható itt is jelentősen nő a szénatomszám növelésekor (El Boudali 1996), (Le Calvé 1997), (Christensen 2000). Az alifás észterek legjellegzetesebb reaktivitási sajátossága OH-gyökkel, hogy erősen kedvezményezett a hidrogénelvonás a molekula alkoxil részéről, szemben az alkilcsoport hidrogénatomjaival ((2.15.) reakcióséma).



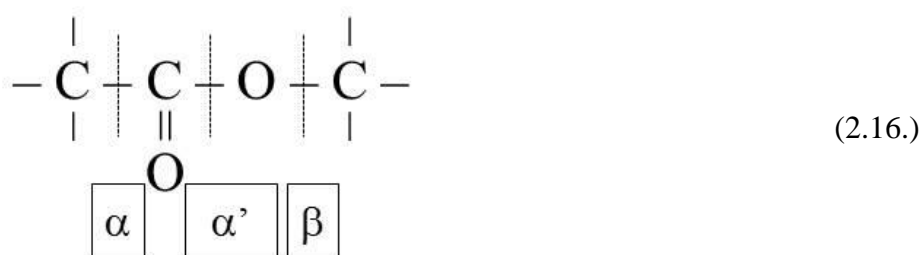
A tapasztalt reaktivitás növekedést az (–O–)-csoport aktiváló hatásának tulajdonítják, ami a szomszédos (a karbonil csoporthoz képest β-helyzetű) hidrogénatomok esetén a legerőteljesebb, de a molekula távolabbi részére is kiterjed (Mellouki 2003), (Cordova-Gomez 2012).

A kismolekulatömegű alkilésztereket gyakran alkalmazzák magashőmérsékletű kinetikai vizsgálatokban a gyakorlatban ténylegesen használt biodízel üzemanyagok modellmolekulájaként, bioüzemanyagok égési modelljeinek kifejlesztéséhez (Westbrook 2013). Számos kinetikai közlemény jelent meg például az OH + metil-acetát és OH + metil-butanoát reakcióról (ld. (Lam 2012b) és az ott közölt hivatkozásokat). Az égéshez közeli hőmérsékleten végzett ST-kísérletekben azt tapasztalták, hogy a sebességi együttható jóval gyorsabban nő a hőmérséklet növelésével, mint szobahőmérséklet közelében, ami értelmezhető a nagyobb aktiválási energiát igénylő reakcióutak előtérbe kerülésével.

2.3. Gyűrűs észterek fotokémiája

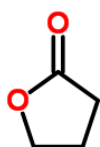
A karbonsav-észterek és a gyűrűs-észterek (laktonok) fotokémiáját viszonylag keveset vizsgálták (Suginome 2010), (Coyle 1978). Ennek egyik fő oka valószínűleg az, hogy az észterek csak rövid UV-hullámhosszakon ($\lambda \leq 260$ nm) nyelnek el, ami megnehezíti a tanulmányozásukat, szemben pl. az alifás aldehidekkel és ketonokkal, amelyeknek számottevő elnyelése van még $\lambda > 300$ nm hullámhosszon is (Calvert 1967). Hasonlóan az aldehidekhez és ketonokhoz, a foton elnyelése a molekula ($>C=O$) funkciós csoportján történik. Szintén $n \rightarrow \pi^*$ átmenet megy végbe, a π^* pályának jóval nagyobb azonban az energiája (Coyle 1978), és így a fényelnyelés rövidebb hullámhosszon történik.

A karbonsavszármazékok, köztük az alifás- és gyűrűsészterek legfontosabb primer fotokémiai folyamata a karbonilcsoporthoz képest α - ill. β -helyzetű kötések homolitikus felhasadása:



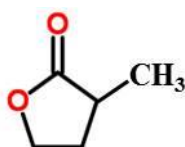
A kétféle α -bomlás (α és α'), valamint a β -bomlás relatív jelentőségét a kötéserősségek, a keletkező gyökök stabilitása és a molekulában lévő szubsztituensek határozzák meg, függ továbbá a fotolízis hullámhosszától és a hőmérséklettől. Így például az alkil-észtereknél az α -, míg a benzil-észtereknél a β -hasadás a domináló (Coyle 1978), (Suginome 2010) (Goshima 1999).

Az 1960-1970-es években Pitts, Simonaitis és munkatársaik egy átfogó kutatási program keretében vizsgálták a molekulaszervezet és fotokémiai reaktivitás kapcsolatát, többek között a gyűrűs észterek fotokémiájának és fotofizikájának tanulmányozásával (Simonaitis 1968), (Simonaitis 1969), (Simonaitis 1971). Ezek a hivatkozott szerzők legrészletesebben a γ -butirolaktont (GBL, I.) vizsgálták, fontos megállapításokra jutottak azonban a γ -valerolaktont (GVL, III.) fotokémiájával kapcsolatban is a CH_3 -csoport szubsztitúciós hatásának vizsgálatakor (Simonaitis 1969) (ld. a saját eredményeimmel való összehasonlításnál is a 4.4.4. szakaszban.)



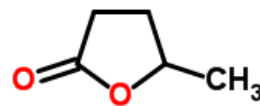
I.

γ -butirolakton (GBL)



II.

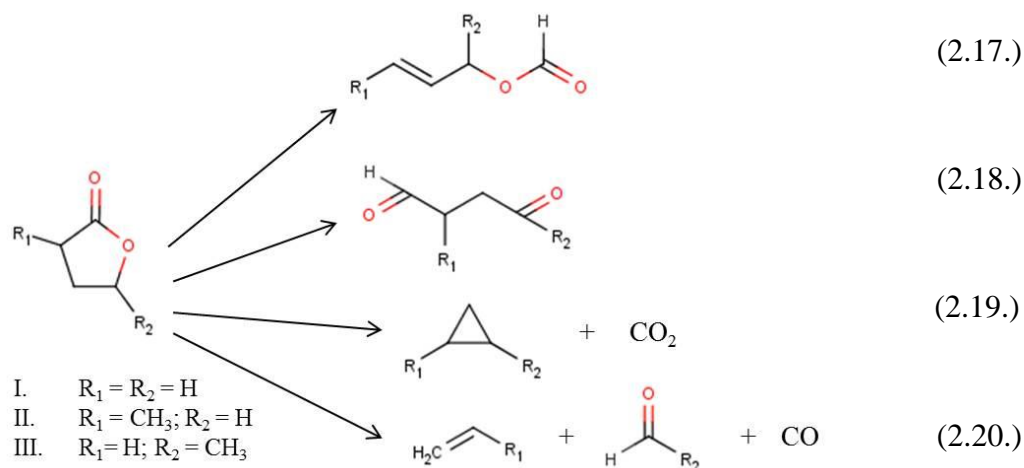
α -valerolakton (AVL)



III.

γ -valerolakton (GVL)

Az impulzuslézerek megjelenése előtti klasszikus módszereket alkalmazták, higanygőzlámpával történő folyamatos besugárzást ($\lambda = 253,7$ és $238,0$ nm) GC és MS analízist, a fotofizikai folyamatok meghatározására pedig olefinekkel és biacetillel végzett kioltásos kísérleteket végeztek. A legtöbb fotokémiai vizsgálatot oldószer nélkül, folyadékmintákkal végezték. Eredményeik alapján a következő fotokémiai mechanizmust javasolták:



Pitts és Simonaitis megállapítása szerint a legfontosabb primer fotokémiai folyamat a (2.17.) fotoizomerizáció, amelyben egy telítetlen formiát molekula keletkezik. A második, szintén fotoizomerizációs folyamat (2.18.), amelyben dialdehyd, ill. ketoaldehid keletkezik, de a GVL fotolízisének a szerzők csak feltételezik a pentanal-4-on termék keletkezését. A (2.19.) és (2.20.) fotobomlási reakciók nagyon kis kvantumhatásfokkal mennek végbe, és nem mindegyik terméket azonosították. A termékek kvantumhatásfokának összege lényegesen kisebb egynél, még a legnagyobb érték is mindössze 0,47 (AVL fotolízis, $253,7$ nm) – ld. a 4.4.4. fejezetben is. A kioltásos és higanyszenzibilizált kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a formiátok és a (2.20.) reakció termékei triplett állapotból, míg a többi termék gerjesztett szingulett állapotból keletkezik (Simonaitis 1968), (Simonaitis 1969), (Simonaitis 1971).

3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

3.1. Gázfázisú elemi reakciók sebességi együtthatójának meghatározása

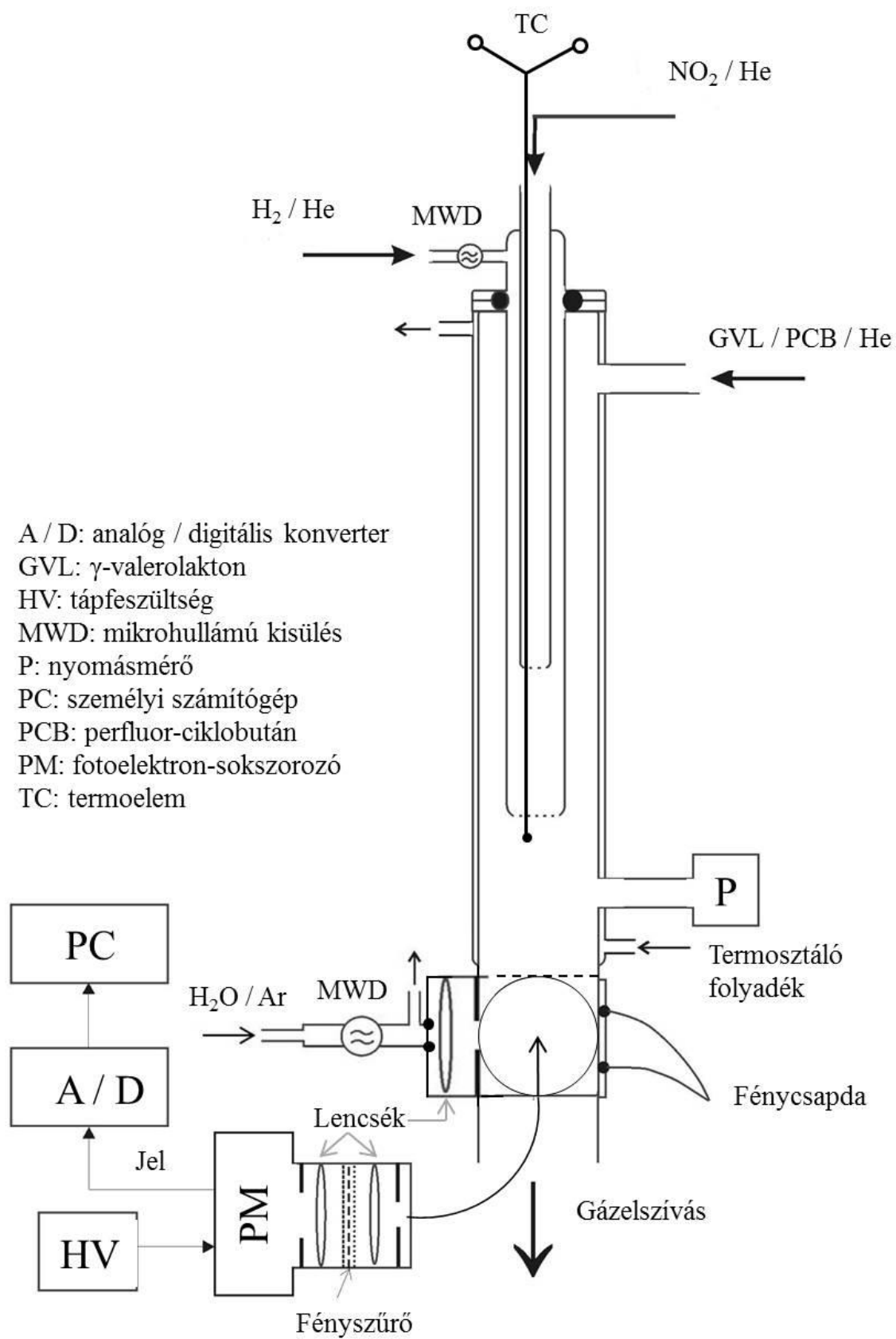
Az összetett kémiai folyamatok építőkövei az elemi reakciók, amelyek döntő többsége atom- illetve szabadgyök reakció. Az elemi reakciók sebességi együtthatójának meghatározása történhet relatív- és abszolút módszerek alkalmazásával. Előbbiek esetében egy, az irodalomból jól ismert reakció sebességéhez hasonlítjuk az ismeretlen reakció sebességét. Az abszolút, vagy másnéven direkt módszer közvetlenül a tranziens részecske (rövid élettartalmú atom, vagy szabadgyök) detektálásán alapul, nincs szükség referencia reakcióra.

Az abszolút reakciókinetikai módszerek két fő csoportját különböztethetjük meg a tranziensek előállítási módja szerint. Ezek közül az egyik a gyorsáramlásos módszer (Howard 1979) (DF, Discharge Flow), amikor mikrohullámú kisülés alkalmazásával, nagy sebességű, inert gázáramban állítjuk elő a reaktív részecskéket. A másik az impulzus módszer, melynél fény, vagy egyéb sugárzás, rövid időtartamú impulzusával hozzuk létre a tranzienseket (Pilling 1995). Leggyakrabban impulzuslézer alkalmazásával (PLP, Pulsed Laser Photolysis) végzik a kísérleteket.

Doktori kutatómunkámban mindkét direkt módszert alkalmaztam a különböző elemi reakciók tanulmányozására. A kísérleti berendezések és eljárások, melyek a Csoport hosszú évek kutatási-fejlesztési munkájának eredményei, nagyrészt rendelkezésemre álltak, de továbbfejlesztésükben magam is részt vettem. A rendszeres kísérletek megkezdése előtt elvégeztem a kísérleti rendszer optimalizálását az adott reakció vizsgálatához.

3.1.1. Gyorsáramlásos kísérleti módszer (DF-RF)

Az általam is használt gyorsáramlásos reakciókinetikai módszer sajátossága, hogy a reakció gyors gázáramban megy végbe, és a reakcióidőt a reaktánsok kontaktideje határozza meg. A dugószerű áramlás miatt a reakcióidő a detektortól mért távolság és a lineáris gázsebesség (méréseimben $300 - 600 \text{ cm s}^{-1}$) hányadosa. A módszer a milliszekundumos időskálán lejátszódó reakciók tanulmányozására a legalkalmasabb. A berendezés vázlatos rajza a 3.1. ábrán látható. Főbb részei a következők: a gázkezelő- és gázelszívó vákuumrendszer, a mozgatható injektorral felszerelt reaktor és a detektáló egység.



3.1. ábra. A gyorsáramlásos kísérleti berendezés vázlatos rajza.

A rendszerhez kiszolgáló egységként csatlakozó *gázkezelő vákuumrendszernek* többféle funkciója van. Itt helyezkednek el a tárolólombikok, amelyek a gyökforrás híg elegyeit tartalmazzák, valamint itt csatlakozik a rendszerhez a reaktáns / He gázelegy elkészítésére és tárolására szolgáló TH lombik (ld. a 3.1.3. szakaszban a 3.4. ábrát). Az elegyek elkészítéséhez puffergázként, valamint a reaktorba juttatásukhoz vivőgázként héliumot használtam. A kísérletekben használt reaktánselegy elkészítésének részletes leírását a 3.1.3. szakasz tartalmazza. Az elkészült elegyeket minden esetben egy napig állni hagytam keveredés céljából. A nagy feleslegben lévő hélium vivőgáz-áramok szabályozása kalibrált, elektronikus áramlásszabályzókkal (Tylan), míg a reaktáns- és gyökforrás-gázáramok szabályozása tűszelepekkel (Hoke, Micromite, ill. Milli-Mite) történt. A tárolólombikokban lévő gázelegyek nyomása (legalább 300 – 400 mbar) biztosítja a gázáramok állandóságát a kísérletek alatt. A reaktáns és gyökforrás koncentrációjának meghatározása a tűszelepek után beépített, kalibrált térfogatú mérőlombikok segítségével történt: a mérőlombikba időegység alatt beáramló gáz nyomásnövekedését egy analóg írószerkezet (rekorder) segítségével rögzítettem; az írószerkezet két kapacitív nyomásérzékelővel volt összekötve. A gáznyomásból és az elegy százalékos összetételéből határoztam meg a koncentrációt. A vákuumrendszer fővezetéke és a vákuumszivattyú között – az olajgőzök és kondenzálódó vegyi anyagok eltávolítására – cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapda található.

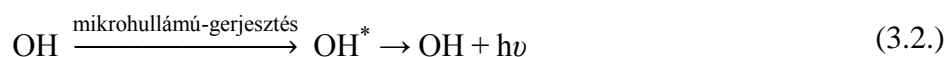
A kísérleti összeállítás legfontosabb része az *áramlásos csőreaktor* (Pyrex, 640 mm hosszú, 40,3 mm belső átmérőjű), amelybe egy mozgatható injektor nyúlik be. A reaktort egy termosztálható köpeny veszi körül, ami lehetővé teszi a reakcióhőmérséklet változtatását a kísérletekben. A kísérletekben használt héliumot cseppfolyós nitrogénnel hűtött szilikagél csapdákon vezettem keresztül a víznyomok eltávolítása céljából. A reaktor belső felületét inert halogénezett paraffingyanta (Halocarbo Wax Inc.) bevonattal láttam el, így csökkentettem a reaktor felületi aktivitását, és ezáltal a heterogén fali reakciók jelentőségét.

A *reaktorba benyúló injektor* az OH-gyök előállítására és a reakcióidő változtatására szolgál. Az OH-gyök előállítására kvarc kisülési csövön 5% H_2 / He elegyet vezettem keresztül, majd a keletkezett H-atom reagált az injektorba bevezetett 1% NO_2 / He gázeleggyel a $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ reakciónak megfelelően. A H_2 / He elegy még 10% argont is tartalmazott, ami a H_2 disszociációját segítette a mikrohullámú kisülésben. A kisülési cső egy mikrohullámú generátor (AF-Analysentechnik, GMW 24-303 DR) üregében helyezkedett el. Fontos megjegyezni, hogy a $H + NO_2$ reakció elegendően gyors ahhoz, hogy az injektor belsejében teljes mértékben lejátsszódjon ($k = 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sander

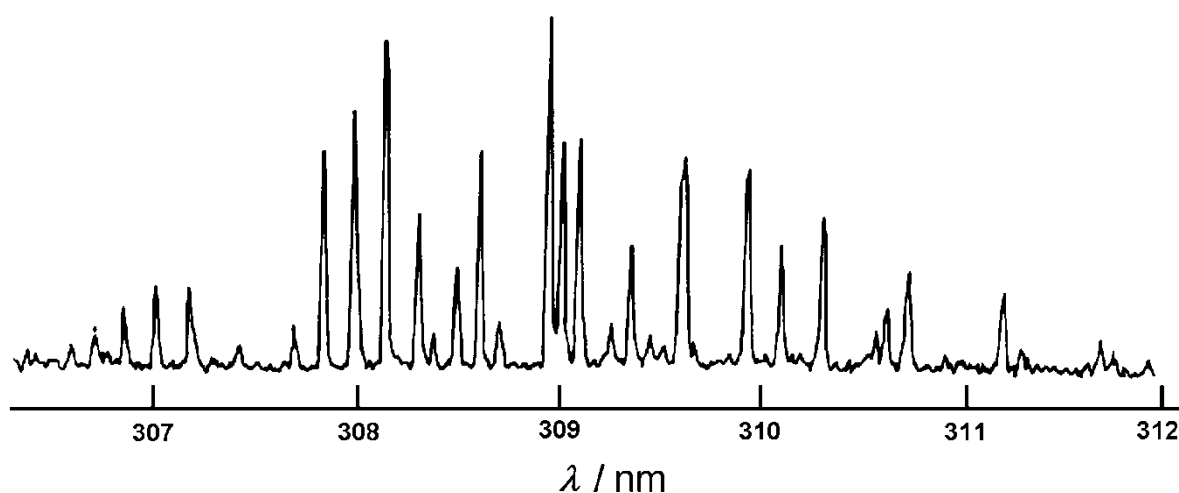
2011)), így nagy biztonsággal állítható, hogy a szabadgyök előállítása a rendszerben térben elkülönül a reaktánsmolekula áramától.

Az áramlási csőreaktor felső részén bevezetett reaktáns (GVL / He elegy) pillanatszerűen összekeveredik az injektorból jövő OH-gyökkel, vagyis itt kezdődik el a reakció. A reakcióidőt a gázáram sebessége és az injektor helyzete határozza meg. Az injektor mozgatásával rövidebb-hosszabb kontaktidőt biztosítunk a reakciópartnereknek és ezáltal, valamint az áramlási sebesség változtatásával tudjuk változtatni a reakcióidőt. A gyors gázáramokat nagy teljesítményű vákuumszivattyúkkal állítottam be, amelyek nagyméretű cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdán keresztül csatlakoztak a reaktorhoz. A magasabb hőmérsékletű méréseknél (343 – 423 K) a hőmérsékletet a termosztált reaktorban (Julabo HT6-C2/1 típusú ultratermosztát) termoelemmel (Chromel-Alumel) mértem. A termoelem érzékelője az injektorcső végén helyezkedett el (3.1. ábra), hidegpontja pedig az olvadó jég hőmérsékletén volt. A vizsgált reakciózóna (15 – 40 cm) mentén a hőmérsékletprofil ± 1 K-en belül állandó volt. A kísérletek alatt folyamatosan mértem a reaktorban uralkodó nyomást (MKS Instruments Inc., Pressure Transducer Type 122A, 0 – 100 torr).

A *detektáló egység* a reaktor alsó részén, a termosztált zónán kívül csatlakozott a reaktorhoz, így a detektálás mindig szobahőmérsékleten történt. Az OH-gyök megfigyelésére rezonancia-fluoreszcencia detektálást (RF, Resonance Fluorescence) alkalmaztam. A gerjesztő fényforrás egy OH-rezonancialámpa volt, ami éppen azokon a hullámhosszakon emittál, ahol a reakcióelegyben lévő OH-gyök elnyel. A gerjesztés és az emisszió ugyanazon két energiaszint között jön létre, ezért ez egy nagyon szelektív és érzékeny módszer az OH-gyök detektálására. A rezonancialámpa egy mikrohullámú kisüléssel (mikrohullámú generátor: Sairem, GSM_200W_SM_56M) üzemeltetett, optikai ablakkal felszerelt kvarc kisülési cső, amelyen keresztül vízgőzzel telített Ar-gázt áramoltattam. A mikrohullámú kisülésben a vízmolekula disszociál, a keletkező OH-gyök elektrongerjesztett állapotba kerül, és miközben alapállapotba tér vissza, RF-fényt emittál. A lámpa emissziós spektruma a 3.2. ábrán látható. A lámpa fényét egy Suprasil lencsével a reaktorblokk közepébe fókuszáltam, így gerjesztve a reakcióelegyben lévő hidroxilgyököket. Miközben az elektrongerjesztett OH-gyök alapállapotba tér vissza, rezonancia-fluoreszcens fényt bocsát ki, amelynek intenzitása arányos a gyökkoncentrációval.



A gerjesztő fénysugár vonalára merőlegesen, egy fotoelektron-sokszorozó (PM, Thorn EMI 9781B) katódjára fókuszáltam az emittált fényt két Suprasil lencse segítségével. A rezonáns fénysugarak kiválasztására a két lencse közé egy interferencia-szűrőt (Oriel 310FS1025) helyeztem (áteresztés: $\lambda_{\max} = 310 \pm 2$ nm, $T_{\max} = 15\%$). A fotoelektron-sokszorozóból kilépő áramot munkaellenállás segítségével feszültségjellé alakítottam, ami digitalizálás után az on-line adatfeldolgozást végző számítógépes adatfeldolgozó rendszerbe került (H-Interorg Rt.). Az OH-gyök koncentrációjával arányos RF jel nagyságot időben állandó (stacionárius) körülmények között mértem, ami lehetővé tette, hogy egy adott reakcióidőnél akár több percen keresztül is végezzem az átlagolást, ezáltal javítva a jel/zaj viszonyt.



3.2. ábra. Az OH rezonancia-fluoreszcencia lámpa emissziós spektruma (Stuhl 1972).

3.1.2. Impulzslézer-fotolízis rezonancia-fluoreszcencia technika (PLP-RF)

A reakciókinetikai kísérleteimben használt másik direkt módszer az impulzslézer-fotolízis volt, amelyet ugyancsak RF detektálással kapcsoltam össze (PLP-RF). A készülék vázlatos rajza a 3.3. ábrán látható, melynek főbb részei a következők: a reaktor, a gázkezelő- és gázelszívó vákuumrendszer, a fotolizáló lézer, az RF fényforrás, valamint a detektáló és jelfeldolgozó egység.

A hélium puffergázban készített gázelegy kis koncentrációban tartalmazza az OH gyökforrás salétromsavat (HNO_3) és egy másik tárolólombikban a reaktáns (ELA vagy GVL). Az OH-gyök, mely a villanó lézerfény hatására keletkezik (pillanatszerűen, a ns

időskálán), reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, így koncentrációja lecsökken. Ennek nyomon követésére a DF-RF eljárásnál már részletesen tárgyalt rezonancia-fluoreszcenciás detektálást alkalmaztam, időfelbontott módon (a kémiai reakciónak megfelelően, tipikusan a ms időskálán). Az így kapott koncentráció-idő „lecsengési görbék” kiértékelésével határoztam meg a reakciók sebességi együtthatóját.

A reaktor ($\sim 570 \text{ cm}^3$) három, egymásra kölcsönösen merőleges kvarc csőből áll, melyet termosztálható köpeny vesz körül. A reakciótérben uralkodó nyomást a szívóoldalra beépített fojtószeleppel lehet beállítani.

A gázelegyek elkészítését, tárolását és bevezetését a reaktorba a *gázkezelő vákuumrendszer* segítségével végeztem el. A vizsgálatokhoz szükséges anyagokból, a GVL vagy ELA reaktánsokból, valamint a gyökforrásból (HNO_3) híg héliumos gázelegyeket készítettem, amelyeket nagy térfogatú Pyrex lombikokban ($\sim 10 \text{ dm}^3$) fénytől védve tároltam. A kísérletben használt reaktáns elegyek készítésének részletes leírása a 3.1.3. szakaszban található. Az elegyek készítéséhez precíziós Bourbon-csőves manométert (Texas Instruments, Model 145) használtam. A reaktáns / He és HNO_3 / He gázelegyek először egy $\sim 500 \text{ cm}^3$ térfogatú keverőtérbe (MV) jutnak, majd innen kis áramlási sebességgel haladnak keresztül a reaktoron. A reaktáns és gyökforrás gázelegyek áramát tűszelepek (Hoke, Micromite) segítségével szabályoztam. A reaktorban uralkodó össznyomást a többi komponensnél jóval nagyobb mennyiségben alkalmazott inert hélium áramlási sebességével lehet beállítani. A hélium puffergáz egy kalibrált elektronikus áramlásszabályozón (MFC – Aalborg, SDPROC – 4G1) keresztül jut a gázpalackból a gázkezelő vákuumrendszeren át a reaktorba. A reaktánsok reaktorbeli koncentrációját a gázelegyek százalékos összetételéből és az ismert térfogatú MV keverőtérben adott idő alatt bekövetkező nyomásváltozásból határoztam meg. A készülék cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdán keresztül kapcsolódott egy kétfokozatú vákuumszivattyúhoz.

A reaktorban az OH-gyököt *KrF exciplex-lézer* (Lambda Physik, EMG 101 MSC) segítségével állítottam elő a HNO_3 248 nm-es impulzuslézer-fotolízisével. A lézerfény középső, homogén részét egy íriszblendével választottam ki, majd egy nagy fókusztávolságú lencsével (L_3) a reaktor közepébe fókuszáltam.

A fotolízis hullámhosszán a salétromsav abszorpciós keresztmetszete viszonylag kicsi, $\sigma_{\text{HNO}_3}(248 \text{ nm}) = 2,00 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$ (Burkholder 1993), azonban a hidroxilgyök-képződés kvantumhatásfoka nagy, $\Phi_{\text{OH}}(248 \text{ nm}) > 0,97$ (Turnipseed 1992). Az $\text{OH} + \text{HNO}_3$ reakció zavaró hatásainak kiküszöbölésére alacsony salétromsav koncentráció mellett

($[\text{HNO}_3] \approx 4,7 \cdot 10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$), de viszonylag nagyobb lézerenergiáknál (átlagosan 100 mJ cm^{-2}) végeztem a kísérleteket. A reakcióelegy lassú áramban haladt keresztül a reaktoron, ami által elkerülhető volt a fotolízis- és reakciótermékek felszaporodása a reakcióelegyben, és így gyakorlatilag teljesen kiküszöbölhetőek voltak a másodlagos reakciók.

A PLP-RF kísérleti berendezésben az *OH-rezonancia lámpa* átáramló, 2,5%-os H_2O / Ar gázeleggyel és a DF-RF mérésekhez hasonlóan 2450 MHz-es mikrohullámú gerjesztéssel működött (Electro-Medical Supplies Ltd., Microtron 200 generátor). A mikrohullámú üreg hangolásával és helyzetének változtatásával a lámpából visszavert teljesítmény gyakorlatilag nullára volt csökkenthető.

A reaktorban keletkezett *RF sugárzást*, mind a lézernyalábra, mind pedig a gerjesztő fényforrásra *merőlegesen detektáltam* egy fotoelektron-sokszoróval (Thorn EMI, 9781B). A fényt két Suprasil lencsével a fotoelektron-sokszorozó (PM) katódjára fókuszáltam; a lencsék elé a szórt fény csökkentésére feketére eloxált Al-blendéket helyeztem. A RF fény kiválasztására egy 310 nm-en áteresztő interferencia-szűrőt (Oriel, 310SF1025) helyeztem a PM elé. A PM-ről kilépő anódáramot munkaellenálláson feszültségjellé alakítottam, ami egy multifunkciós DAQ kártyán keresztül számítógépre jutott (PC). A mérés-vezérlés, az adatfeldolgozás és a kiértékelés egy korszerű *LabView alapú számítógépes programmal* történt.

A mérések előtt és után is meghatároztam a lézer lövésenkénti energiáját. Erre a feladatra egy Gentech OE25SP-H-MB-DO típusú energiamérőt használtam, melynek átlagolt feszültségjelét egy digitális oszcilloszkóppal (Gould, DSO 4072) mértem.

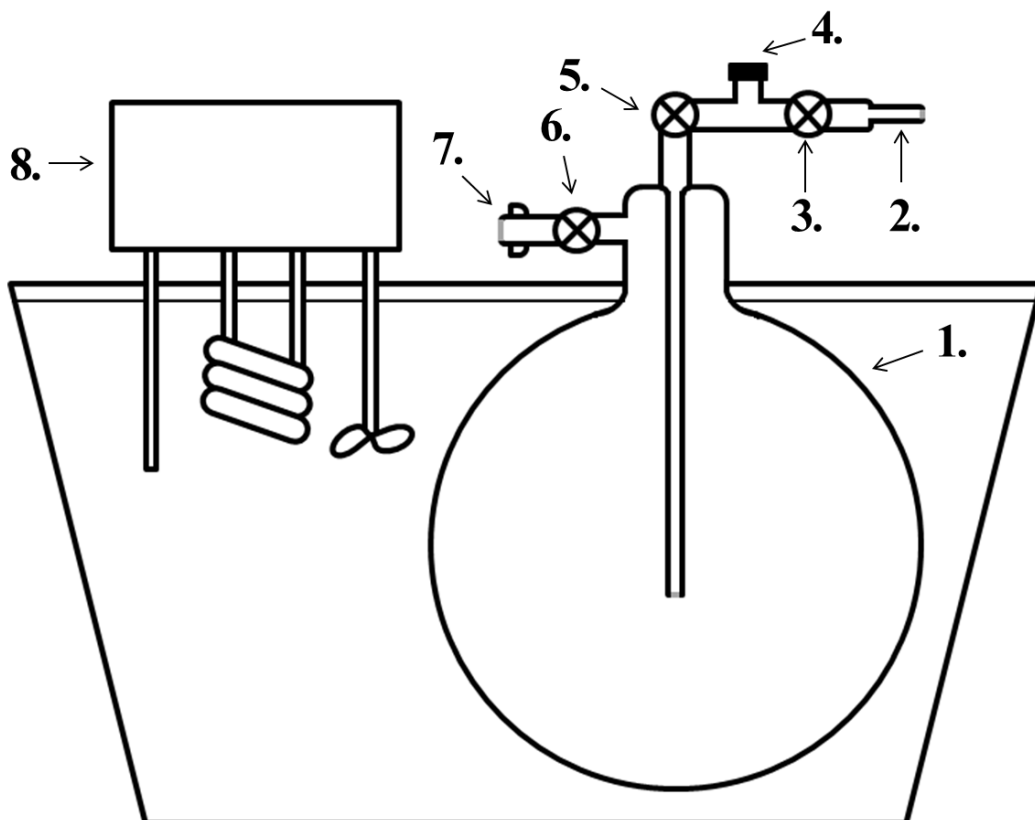
W₁-W₅: Suprasil ablakok



3.1.3. Gázelegy készítése kis gőznyomású reaktánsokkal

A gázkinetikai kísérletekhez elengedhetetlen a reaktánsok gázfázisú elegyeinek elkészítése. A szokásos elegykészítéskor, amikor az anyag elegendően nagy gőznyomással rendelkezik, úgy járhatunk el, hogy a gőztérből nyomásméréssel veszünk mintát, majd puffergázzal töltjük fel a tárolólombikot, legtöbbször légköri nyomásra. Ezt az eljárást alkalmaztam a NO_2 / He, H_2 / Ar / He, H_2O / Ar és a HNO_3 / He elegyek készítésénél. A problémát az jelentette, hogy az általam tanulmányozni kívánt γ -valerolakton (GVL) és levulinsav-etilészter (ELA) gőznyomása szobahőmérsékleten nagyon kis érték (0,62 ill. 0,32 mbar) (Perry 1997), ezért a reakcióelegy elkészítésére új módszert dolgoztam ki.

Olyan elegyeket készítettem, amelyek ismert koncentrációban tartalmazták a reaktánst (GVL vagy ELA) és ugyancsak tartalmazták az inert gázkromatográfiás belső standardot, a perflour-ciklobutánt (PCB) hélium puffergázban. A reaktáns / PCB / He gázelegyet a 3.4. ábrán látható ~10 liter térfogatú termosztált, gázkromatográfiás mintavételre alkalmas, szeptumos mintaadagoló-feltétell ellátott Pyrex gömblombikban (TH) készítettem el és tároltam.



3.4. ábra. A termosztált TH lombik és fontosabb részei: Pyrex gömbloblik (1.), vákuumrendszerhez kapcsolható csatlakozó (2. és 7.), teflonszelep (3., 5. és 6.), szeptumos feltét (4.), ultratermosztát keverő és fűtőegység (8.).

Az elegykészítés első lépésében a TH lombikot a vákuumrendszerhez csatlakoztattam két műanyag vákuumcső segítségével (a 2. és 7. csatlakozónál). A kétpontos összekötés biztosította egyrészt a nagyméretű lombik gyors leszívását (7.), másrészt a hélium bejuttatását a szeptumos térrészen keresztül (2.) a lombikba. Az elegyek készítéséhez használt GVL-t és ELA-t először levegőmentesíteni kellett. Ebből a célból a mintát tartalmazó, teflonszeleppel ellátott fiolát a vákuumkészülékhez csatlakoztattam, majd a mintát cseppfolyós nitrogénnel kifagyasztottam. Ezután kinyitottam a teflonszelepet, és leszívtam a fiola gázterét úgy, hogy a GVL vagy ELA egész idő alatt kifagyasztott állapotban volt. A teflonszelep visszazárása után, a mintát meleg vízzel felolvasztottam, majd újabb kifagyasztás – elszívás – felmelegítés ciklust hajtottam végre. Ezt az eljárást addig ismételtam, amíg a felolvasztás során buborékképződést észleltem.

A TH lombik leszívása után bezártam a 3. és 6. jelzésű szelepeket, az 5. szelepet azonban nyitott állásban hagytam. A GVL, illetve ELA mintát tartalmazó fiolából Hamilton fecskendővel 30 – 33 µl folyadékot injektáltam a szeptumos csatlakozón (4.) keresztül a

lombik vákuumteréhez csatlakozó csőszakaszba (a „zsilipelő” részbe). A bejuttatott minta nagy része már a befecskendezés után elpárolgott, a maradék részt pedig egy hőlégfúvó segítségével juttattam gázfázisba.

Miután megbizonyosodtam róla, hogy a teljes minta gázfázisba került (már nem látszódtak folyadékcseppek a szeptum alatti üvegcsőben), a PCB / He elegy betöltése következett. Ezt az elegyet előzetesen készítettem el egy ~5 literes lombikban úgy, hogy a PCB-t tartalmazó acélpalackból gázmintát vettem, majd a lombikot héliummal légköri nyomásra töltöttem fel (~0,4% PCB).

A kész PCB / He eleggyel először csak a fővezeték feltöltését kezdtem meg (a 3. jelű szelep zárva volt). Csak a megfelelően nagy gáznyomás elérése után nyitottam ki a TH lombik szelepét (3.), így a szeptumos csőszakaszban lévő reaktáns maradék részét a PCB / He elegy besodorta a TH lombik belső terébe. Végül héliummal légköri nyomásra töltöttem fel a lombikot. Az elkészült reaktáns / PCB / He elegyek összetétele a következő volt: ~0,08% GVL + ~0,01% PCB, illetve ~0,05% ELA + ~0,01% PCB. Az elegyek készítésénél az egyes gáz-komponensek pontos bemérését nyomásérzékelőkkel végeztem (ld. a 3.1.1. szakaszban).

A ~30 µl GVL, ill. ELA reaktáns a TH lombikban elpárolgva a szobahőmérsékletű tenziónál jóval kisebb parciális nyomást hoz létre. A kezdeti mérések során azt tapasztaltam azonban, hogy szükséges az elegy összetételének ellenőrzése a fal adszorpciós hatások miatt. Ezért kidolgoztam egy gázkromatográfiás eljárást, amelynél inert gázkromatográfiás belső standardot (PCB) alkalmaztam.

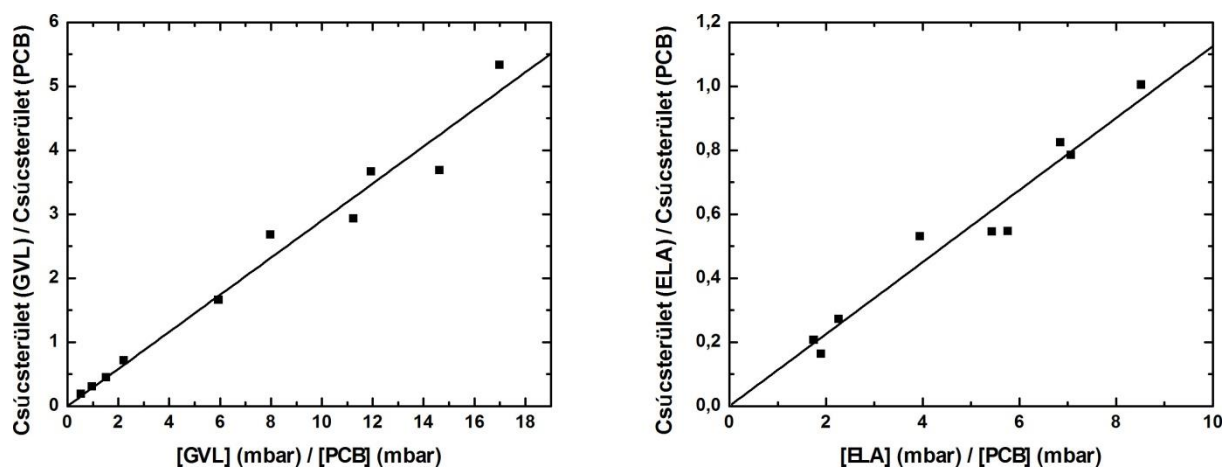
Gázkromatográfiás elemzésekkel megállapítottam, hogy az elegy összetétele változik a laborhőmérséklettel és a tárolási idővel. Ezért, az elegyösszetétel állandóságának biztosítása érdekében az elegykészítés és a kinetikai kísérletek alatt is termosztáltam a TH lombikot 33 – 36 °C-on. A GVL és ELA koncentrációját a befecskendezett folyadék térfogatából számított parciális nyomásuk és a gázelegy össznyomása alapján számítottam. Minden reakciókinetikai méréssorozathoz új elegyet készítettem, amelyek gázkromatográfiás analízisekkel meghatározott összetétele jól egyezett a folyadékbemérésből számított összetétellel.

Az elegyek elemzéséhez lángionizációs detektorral (FID) felszerelt HP 5480A típusú gázkromatográfot és Restek gyártmányú, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, FAME kvarckapilláris oszlopot használtam, a vivőgáz nitrogén volt. A 3.1. táblázat tartalmazza az analízisek körülményeit. Mindkét reaktáns jól elvált a belső standardtól, a retenciós idők a következők voltak: t_R (ELA) = 7,1 min, t_R (GVL) = 3,5 min és t_R (PCB) = 1,1 min (ELA / PCB / He elegy) és 1,0 min (GVL / PCB / He elegy).

Gázminta	Hőmérséklet (°C)		
	Injektor	Oszlop	Detektor (FID)
ELA / PCB / He	120	100	140
GVL / PCB / He	125	125	140

3.1. táblázat. A gázkromatográfiás analízisek jellemző hőmérsékletei.

Az elvégzett kalibrációk eredményei a 3.5. ábrán láthatók, amelyen a GVL, illetve ELA és a belső standard PCB csúcsterületének viszonyát a koncentrációviszonyok függvényében ábrázoltam. Mindkét esetben jól illeszkedő egyenest kaptam eredményül.



3.5. ábra. A GVL / PCB / He és ELA / PCB / He elegyek gázkromatográfiás vizsgálatának eredményei.

3.2. Fotokémiai kísérleti módszerek

A fotokémiai vizsgálatokat γ -valerolaktonnal végeztem. Első lépésben meghatároztam a GVL abszorpciós keresztmetszetét gázfázisban 193 nm-en, valamint megmértem az abszorpciós spektrumot desztillált víz és acetonitril oldószerben.

3.2.1. Abszorpciós keresztmetszet meghatározása

A GVL abszorpciós spektrumának felvételére oldatfázisban (acetonitrilben és vízben) egy automata spektrofotométer (UNICAM UV 500) állt a rendelkezésemre. A mérések elvégzéséhez törzsoldatot készítettem, amelyből hígítással állítottam elő a különböző GVL koncentrációjú mintákat ($\sim 4 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3} és $\sim 3 \cdot 10^{19}$ molekula cm^{-3} között). Az abszorpciós spektrumokat 1 cm-es téglatestalakú kvarcküvetében vettem fel, miközben a tiszta oldószer szolgált referenciaként.

A gázfázisú abszorpciós keresztmetszet meghatározásához magát az exciplex-lézert használtam fényforrásként. Amint a korábbiakban említettem, a GVL gőznyomása nagyon alacsony, ezért kellő mértékű fényelnyelés biztosítása céljából nagy optikai úthosszra volt szükség. A gázfázisú abszorpciós mérésekhez magam készítettem egy 120 cm hosszú, és 40 mm belső átmérőjű hengeralakú mérőcellát, amit egy üvegcsőből (Pyrex) alakítottam ki úgy, hogy a cső végére vákuumragasztóval (TorrSeal) optikai minőségű (Suprasil) kvarc ablakokat ragasztottam.

A gázfázisú méréseket 193 nm-en végeztem, amihez egy ArF töltetű exciplex-lézert használtam (Lambda Physik, LPX 105). A lézert kis intenzitással üzemeltettem, és a fényfoltból a lehető legkisebb átmérőjű fénysugarat választottam ki egy íriszblendével, így kiküszöbölhető volt a GVL fotolízise. Mivel a kvarc 193 nm-en jelentős mértékben elnyel, meghatároztam az ablakok fényáteresztési tényezőjét. Ehhez a lézerenergiát először megmértem a küvetta ablaka előtt, majd az üres küvetta mögött, és három mérés átlagából számítottam ki a fényáteresztési tényezőt.

A mérőcella palástja két teflonszelepből és szeptumos mintavevő csonkból álló zsilipes feltéttel volt ellátva, hasonlóan ahhoz, amit a TH lombiknál alkalmaztam (3.4. ábra). A szeptumos mintavevőn keresztül gázmintákat vettem, amelynek GC elemzése alapján megállapítottam, hogy a fotobomlás valóban elhanyagolható mértékű volt az abszorpciós mérésekben.

3.2.2. A GVL exciplex-lézer fotolízise

A fotokémiai kísérletekben fotobomlási kvantumhatásfokot határoztam meg és vizsgáltam a termékek keletkezését. Mértem a mintában elnyelt lézerenergiát és meghatároztam a fotolizált minták összetételét gázkromatográfiás (GC) és tömegspektrometriás (MS) analízisekkel.

A fotobomlás kvantumhatásfokát gázfázisban 193 nm hullámhosszon határoztam meg. A kísérletekben egy 11,6 cm optikai úthosszú 120,6 cm³ térfogatú hengeres küvetta használtam, ami a szokásos módon gázkromatográfiás mintavételre alkalmas szeptumos mintavevő feltétellel (zsilippel) volt ellátva. Különböző ideig sugároztam be a GVL / PCB / He elegyeket, majd gázkromatográfiás analízissel meghatároztam a GVL fogyását a fotolizált elegyben, amely alapján megadtam a fotobomlás kvantumhatásfokát (Φ_3).

A kísérletekben a lézer lövésszáma (n) és lövésenkénti energiája (E_i) szorzatának – a becsatolt energiának – a függvényében mértem a GVL koncentrációjának csökkenését (a megfelelő összefüggéseket ld. a 4.4.2. szakaszban). A becsatolt energia ($n E_i$) pontos meghatározásához a besugárzás előtt és után is megmértem az energia nagyságát. A lézer és a küvetta közé íriszblendét helyeztem, amit a lehető legnagyobb nyílással használtam úgy, hogy a lézersugár nem súrolta a küvetta belső falát. Az impulzusenkénti lézerenergia mérésekor a mérőfejet a blende és a reaktor közé helyeztem, majd az impulzusok energiájának átlagából, és a lövések számából meghatároztam a becsatolt energia nagyságát. A lövések számát a besugárzás időtartamából és az alkalmazott ismétlési frekvencia nagyságából (jellemzően 2 Hz) határoztam meg.

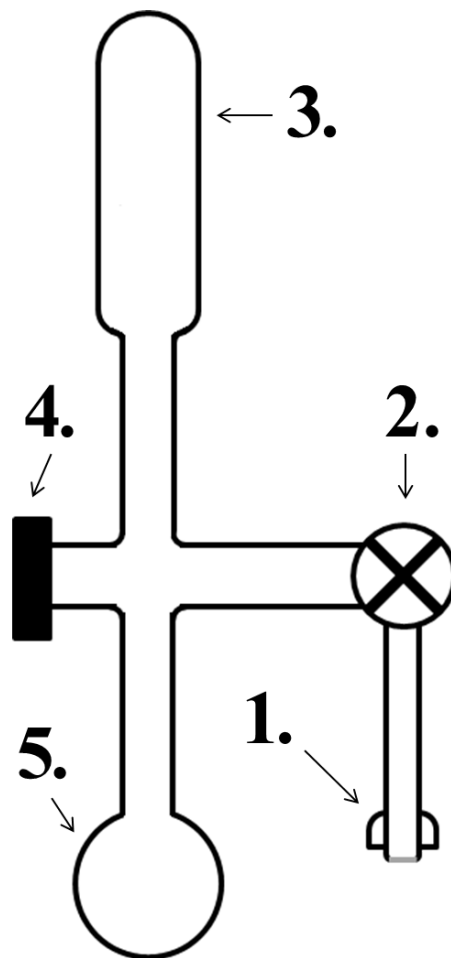
A küvetta becsatolt energia pontos megadásához figyelembe vettem az ablakok fényáteresztési tényezőjét a fotolízis hullámhosszán. Ezt az előző szakaszhoz hasonló módon határoztam meg azzal a feltételezéssel élve, hogy a két ablak egyenlő mértékben nyel el.

A GVL koncentráció meghatározásához a 3.1.3. szakaszban már bemutatott lángionizációs detektorral (FID) felszerelt HP 5480A típusú gázkromatográfot és Restek gyártmányú, 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m, FAME kvarckapilláris-oszlopot használtam. A mintákat gáz Hamilton-fecskendővel vettem. A mintavételezés előtt leszívattam a zsilipes mintavevő részt, majd mintával feltöltöttem, ezután elzártam a küvetta szelepét és a zsilipben lévő gázelegyet elszívattam. Az eljárást háromszor megismétltem. Így értem el, hogy a zsilipes részben lévő gázelegy koncentrációja, ahonnan a mintát vettem, megegyezett a küvettaiban lévő minta koncentrációjával.

A GVL oldatfázisú fotokémiai vizsgálatát acetonitril oldószerben végeztem ArF (193 nm) és KrF (248 nm) exciplex-lézerekkel. Az alkalmazott folyadékküveták paramétereit a 3.2. táblázatban foglaltam össze. A tájékozódó kísérletekben 100% GVL mintát sugároztam be, ehhez az „A” jelű, kis rétegvastagságú küvetát használtam. A kis rétegvastagság ellenére is nagy volt a GVL elnyelése és már rövid ideig tartó besugárzás hatására is teljesen lecsökkent a mintán átjutó lézerfény intenzitása, ezért ezt a küvetát csak kvalitatív vizsgálatokra használtam. A rendszeres kísérleteket viszonylag híg oldatokkal és nagyobb rétegvastagságú küvetákban végeztem.

Az „B1” küvetát egy négyzetes hasáb alakú, 3 cm^3 térfogatú kvarcküvetából alakítottam ki. Ezzel a mérőcellával megkíséréltem a GVL fotolízisekor keletkező tranziens részecskék (elektrongerjesztett molekulák, illetve szabadgyökök) detektálását, ami azonban sajnos nem volt eredményes. A fotolízisek döntő többségét a „B2” jelű hengeres küvetában végeztem, amellyel a beeső lézerfény nagy része hasznosítható volt, szemben a négyzetes hasábalakú küvetával.

A „B2” küvetta és a hozzá kapcsolódó szerelvények vázlatos rajza a 3.6. ábrán látható. A kísérletek kivitelezésekor a küvetát megtöltöttem a GVL acetonitriles oldatával, a 2. teflon szelepet elzártam, a mérőegységet 180° -al elforgattam, és az 1. csatlakozón keresztül a vákuumrendszerhez csatlakoztattam. A függőlegesen lefelé álló fiolában hajtottam végre végeztem el az oldat levegőmentesítését cseppfolyós nitrogénnel végzett kifagyasztás – elszívás – felmelegítés ciklusok többszöri (legalább három) megismétlésével. A levegőmentesítés gondos elvégzése nagyon fontos volt, hiszen a levegő oxigénje hatékonyan oltja ki a fényelnyelés során keletkező elektrongerjesztett molekulákat.



3.6. ábra. A fotokémiai mérésekhez használt „B2” küvetta és fontosabb részei: vákuumrendszerhez kapcsolható csatlakozó (1.), teflonszelep (2.), levegőmentesítésre szolgáló fiolarész (3.), GC-mintavételre szolgáló szeptumos feltét (4.), fotolizáló kvarcküvetta (5.).

A GVL fotolízisét acetonitril oldószerben végeztem el; az acetonitril a 193 és 248 nm fotolízis-hullámhosszon gyakorlatilag nem nyel el. Olyan GVL koncentrációt állítottam be, amely 1 cm-es rétegvastagság esetén a beeső lézerfénynek legfeljebb 60%-át nyelte el. A homogén fényelnyelés biztosítása érdekében, a küvetát rendszeres időközönként 180°-al elforgattam és az elegyet összeráztam. A fotolízisekben használt impulzuslézerek működési paraméterei a 3.3. táblázatban láthatóak.

Küvetták adatai	'A' küvetta	'B1' küvetta	'B2' küvetta
keresztmetszet / mm	22 (átmérő)	10 x 30 (szélesség x magasság)	20 (átmérő)
ℓ / mm	1	10	10
V / mm ³	~380	~9425	~3140
f_{193}	n.m.	n.m.	0,409
f_{248}	n.m.	n.m.	0,894

3.2. táblázat. Az oldatfázisú fotokémiai mérésekhez használt küvetták jellemző adatai (ℓ : a küvetta optikai úthossza; V : térfogat; f_{193} és f_{248} : ablakáteresztési tényező; n.m., nem mérve).

Lézerparaméterek	ArF-lézer	KrF-lézer
λ / nm	193	248
E / mJ lézerimpulzus ⁻¹	30–100	50–200
nagyfeszültség / kV	32	25
f / Hz	2	1,75

3.3. táblázat. A fotokémiai mérésekben használt lézerparaméterek (λ : besugárzó hullámhossz, E : energia a teljes fényfoltra vonatkoztatva, f : ismétlési frekvencia).

A fotolízis kísérletek kivitelezésekor a lézer kilépő nyílása után íriszblendét helyeztem, amellyel pontosan változtatható volt a fényfolt mérete, és így a belépő energia nagysága. A becsatolt energia meghatározásához besugárzás előtt és után is mértem a lézer energiáját egy energiamérővel (Gentech OE25SP-H-MB-DO). Azt tapasztaltam, hogy a lézer energiája folyamatosan csökkent, amit lineárisnak vettem, így a fotolízis előtt és után mért energia átlagaként határoztam meg a fotolizáló lézerenergia nagyságát. Az energiával arányos

feszültségjelet 256 lövés átlagából egy digitális oszcilloszkóp (HP 54601A) segítségével határoztam meg. A kísérletekben a becsatolt energia, $E = \text{lövészám} \times \text{energia impulzusonként} = n \times E_i$, függvényében mértem a GVL-koncentrációjának csökkenését, valamint a termékek keletkezését. A lövésszámot elektronikus számláló egységgel (SCALER) mértem. Meghatározott ideig végeztem a fotolízist, majd a szeptumos GC-feltéten keresztül (4. a 3.6. ábrán) folyadék Hamilton-fecskendővel mintát vettem (100 μl), és GC-analízissel meghatároztam a minta összetételét. A legtöbb esetben tovább folytattam a minta besugárzását, és újabb időközönként elvégeztem az elemzéseket.

A minták analízisét legtöbbször egy Agilent 7890 típusú gázkromatográfval végeztem, Restek QS-Bond oszlopot és automata injektálást alkalmaztam. Ez az oszlop kiválóan alkalmas a keletkező fotolízistermékek elválasztására, és a reaktáns GVL is csak kis csúcshézaggyal eluálódik rajta.

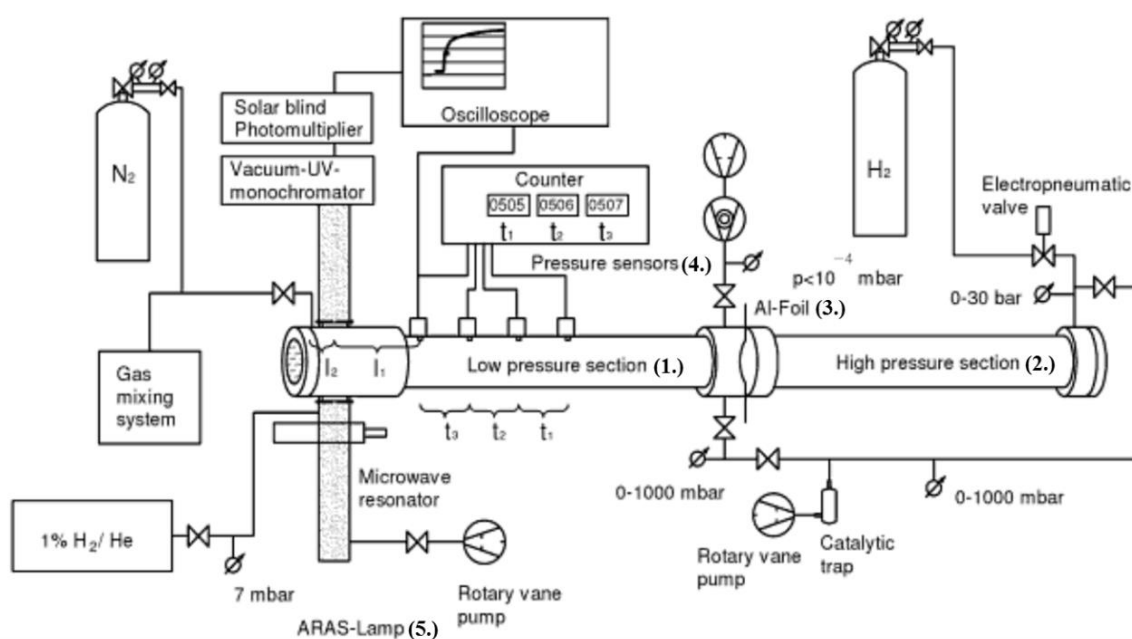
A folyadékfázisban keletkező termékek minőségi azonosítását egy Shimadzu GC-MS-EI berendezéssel is elvégeztem. A fotolízis során gázfázisba kijutó termékek minőségi elemzését egy Shimadzu GC-TCD-FID készülékkel végeztem. Az alkalmazott gázkromatográfok típusát és az analízis körülményeit a 3.4. táblázatban foglaltam össze. A vivőgáz minden esetben hélium volt.

Készülék	Oszlop	Oszlop mérete	Hőmérséklet tartomány
Agilent 7890 GC-FID	Restek QS-Bond	30m×530 μm ×20 μm	170–250 °C
Shimadzu GC-MS-EI	Petrocol DH	100m×0,25mm×0,5 μm	40–210 °C
	Shincarbon St 80/100 töltetes oszlop	2m×1,0 mm	40–280 °C
Shimadzu GC-TCD-FID	HP-Plot-U kvarc kapilláris	30 m×0,25 mm×0,32 μm	50–160 °C

3.4. táblázat. A fotobomlás termékeinek minőségi és mennyiségi meghatározásához használt gázkromatográfok és működési paramétereik (FID: lángionizációs detektor, TCD: hővezetőképességi detektor, EI: elektronütközései detektor).

3.3. Lökéshullámcső-módszer

A levulinsav-etilészter (ELA) termikus bomlásának vizsgálatát egy rövid, két hónapos tanulmányút keretében, Németországban, a Karlsruhei Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Intézetében (Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)) végeztem el. A reakció tanulmányozására a lökéshullámcső (ST, Shock Tube) - berendezést alkalmaztam, amely a karlsruhei kutatócsoport korábbi fejlesztési munkájának eredménye. Ez a kísérleti technika Csoportunkban Budapesten nem áll rendelkezésre, így egy számomra teljesen új kísérleti módszert ismerhettem meg. A készülék vázlatos rajza a 3.7. ábrán látható.



3.7. ábra. A lökéshullámcső-berendezés és fontosabb részei: kisnyomású rész (reakciótér) (1.), nagynyomású rész (2.), alumíniumfólia (3.), nyomásérzékelők (4.), H-atom rezonancia abszorpció lámpa (5.). Az ábrát Ravi X. F. Fernandes PhD értekezéséből vettem át (Fernandes 2003).

A kísérleti berendezés fő része egy rozsdamentes acélból készült hosszú cső (teljes hossz: 7,3 m, belső átmérő: 9,85 cm) melynek két szakaszát egy alumínium fólia (diafragma) (3.) választja el egymástól. Az egyik csőszakaszba (2.) kerül a nagynyomású inert „meghajtó” gáz (H_2), míg a fólia mögötti másik, kisnyomású szakasz (1.) a reakciótér, amely a reakcióelegyet (ELA / Ar) tartalmazza. A meghajtó gáz betöltése közben a két térrész között kialakuló nyomáskülönbség miatt átszakad a diafragma, ezzel egy lökéshullám indul el, amely összenyomja a gázelegyet, és nagyfokú felmelegedést okoz. A keletkező lökéshullám a

cső végén reflektálódik, ami a reakcióelegy további pillanatszerű felmelegedését okozza; ebben a visszavert lökéshullámban vizsgáltam az ELA termikus bomlását az 1300 – 1500 K hőmérséklet-tartományban. A hullámfront terjedési sebességének meghatározása egymás után elhelyezett nyomásérzékelőkkel (4.) történik; a terjedési sebesség alapján számítható a reakcióhőmérséklet- és nyomás (Ben-Dor 2001).

Az ELA termikus bomlása során keletkező hidrogénatomokat hidrogénatom-rezonancia-abszorpció spektroszkópai módszerrel (ARAS, Atomic Resonance Absorption) detektáltam (Bentz 2007). A cső palástja a reakciózakasz végénél két MgF_2 ablakkal van felszerelve, amelyek a vákuum ultraibolya tartományban átengedik a fényt. Itt helyezkedik el az analitikai fényforrás, ami egy mikrohullámú gerjesztéssel üzemeltetett kisülési cső (5.), amelyben kis koncentrációban hidrogént tartalmazó héliumos gázelegy áramlik. A mikrohullámú kisülés hatására gerjesztett állapotú hidrogénatomok keletkeznek, amelyek alapállapotba visszatérve fényt emittálnak ($\lambda = 121,6 \text{ nm}$). Az így kibocsátott fényt abszorbeálják az ELA termikus bomlásából létrejövő H-atomok a reakciótérben. A lámpában a gerjesztett állapotú H-atomok éppen azon a hullámhosszon emittálnak, ahol a reagáló H-atomok elnyelnek. A reakciótéren átjutó fénynyaláb intenzitását egy vákuum-UV monokromátor után beépített fotoelektron-sokszorozó alakítja feszültségjellé.

A kapott eredmények kiértékelését egy gyors jelérzékelő- és feldolgozó rendszer végezte. A fotoelektron-sokszorozóról érkező jel egy számítógépes adatfeldolgozó kártyára került, mellyel párhuzamosan a jelváltozás egy nagy időfelbontású oszcilloszkópon is követhető volt; a számítógépes program a mérés-vezérlést, adatgyűjtést és adatfeldolgozást automatikusan végezte.

A kísérletek megkezdése előtt a reakciótér és az ARAS lámpát is leszívtam; a reakciótér leszívását nagy vákuumra egy turbomolekuláris szivattyúval végeztem (Pfeiffer Balzers, TPU170, végvákuum: 10^{-8} mbar).

Annak ellenére, hogy az ELA gőznyomása meglehetősen alacsony (ld. a 3.1.3. fejezetben), az elegyeket úgy készítettem el, hogy az ELA levegőmentesítése után a gőzteréből vettem mintát. Ezt egy nagyérzékenységű nyomásmérő alkalmazása tette lehetővé (Baratron $10^{-5} - 2$ mbar és $10^{-1} - 10^3$ mbar mérőfej). Az elegyet egy 100 literes rozsdamentes acéltartályban készítettem el, amelyhez argon puffergázzal ~ 1000 mbar nyomásra töltöttem fel a tartályt. Az elkészült elegyet ($[\text{ELA}] \approx 4 \text{ ppm}$) egy napig állni hagytam keveredés céljából.

3.4. Anyagok és tisztításuk

A kísérleteimben használt anyagok jellemzőit a 3.5. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban feltüntettem az egyes anyagok származási helyét, tisztaságát, valamint hogy milyen reakcióban és milyen célra használtam fel őket.

A folyékony halmazállapotú reaktánsokat a felhasználás előtt minden esetben levegőmentesíteni kellett. Ehhez a kifagyasztás – elszívás – felmelegítés ciklust addig ismételttem, amíg buborékképződést tapasztaltam (ld. részletesen a 3.1.3. szakaszban).

A gyorsáramlásos kinetikai mérésekben használt hélium vivőgáz nyomokban szennyező anyagokat tartalmazhat, amelyek a mikrohullámú kisülésben reaktív atomokká, ill. szabadgyökökké alakulhatnak. Ezek eltávolítására, a reaktor előtt elhelyezett cseppfolyós nitrogénnel hűtött, aktivált szilikagél csapdákon keresztül vezettem be a héliumot.

Anyag	Gyártó	Tisztaság	Reakció	Felhasználás módja
acetaldehid	Fluka	99,5%	(3)	azonosító anyag
acetilén	Union Carbide Corporation	99,5%	(3)	azonosító anyag
acetonitril	Molar Chemicals	99,99%	(3)	oldószer
argon	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,999%	(1) (1-2) (3)	rezonancia lámpában vivőgáz, puffergáz, lézertöltet
but-2-én (cisz)	Union Carbide Corporation	99,5%	(3)	azonosító anyag
but-2-én (transz)	Union Carbide Corporation	99,5%	(3)	azonosító anyag
but-3-én-2-ol	Sigma-Aldrich	97%	(3)	szintézis alapanyag
cink	Sigma-Aldrich	99,9%	(3)	szintézisben katalizátor
ecetsavanhidrid	Sigma-Aldrich	98%	(3)	szintézis alapanyag
etilén	Messer Hungarogáz Kft.	99,996%	(3)	azonosító anyag
fluor	Messer Hungarogáz Kft.	5% F ₂ / 4.6 He	(1-2) (1-2-3)	hidroxilgyök előállítása, lézertöltet
γ-valerolakton	Sigma-Aldrich	98%	(1-2-3)	reaktáns
hangyasav	Sigma-Aldrich	96%	(3)	szintézis alapanyag

hélium	Linde Gáz Magyarország Zrt., Messer Hungarogáz Kft.	99,996%	(1-2) (1-2-3) (1-2-3) (3)	vivógáz, puffergáz, lézertöltet, GC-vivógáz
hidrogén	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,98%	(3)	GC-vivógáz
hidrogén	Messer Hungarogáz Kft.	99,995%	(1) (1-2-3)	H-atom előállítás, GC-gáz
cc. kénsav ⁴	Carlo Elba	96%	(1-2)	vízmentes HNO ₃ előállításához
kripton	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,996%	(1-2-3)	lézertöltet
levulinsav- etilészter	Sigma Aldrich	99%	(2), (4)	reaktáns
6-metil-5-heptén- 2-on	Sigma Aldrich	98%	(3)	szintézis alapanyag
nitrogén	Messer Hungarogáz Kft.	99,995%	(1-2-3)	GC-vivógáz
nitrogén	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,999%	(3)	GC-vivógáz
nitrogén-dioxid	Messer Hungarogáz Kft.	98%	(1)	hidroxilgyök előállítás
oxigén	Messer Hungarogáz Kft.	99,995%	(3)	ozonolízis
perfluor- ciklobután	PCR Inc.	min. 99%	(1-2-3)	GC standard
sűrített levegő	Messer Hungarogáz Kft.	olajmentes, max. 21 v/v% O ₂	(1-2-3)	GC-gáz
szintetikus levegő	Messer Hungarogáz Kft.	20 v/v% O ₂ 80 v/v% N ₂	(3)	GC-gáz
szén-monoxid	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,5%	(3)	azonosító anyag
szén-dioxid	Linde Gáz Magyarország Zrt.	99,5%	(3)	azonosító anyag
2,2,2-trifluoro- etanol	Fluka	97%	(3)	GC standard

víz		ioncserélt	(1)	RF lámpában
cc. salétromsav ⁴	Carlo Elba	65%	(1-2)	vízmentes HNO ₃ előállításához

3.5. táblázat. A kísérletekben felhasznált anyagok származása, tisztasága és a felhasználás módja.

A GVL fotolízisében várhatóan keletkező termékek közül azokat, amelyek kereskedelmi forgalomban nem kaphatóak (but-3-én-2-il-formiát és levulinaldehid) *szerves kémiai szintézisekkel* magam állítottam elő.

A but-3-én-2-il-formiát előállítását az irodalom alapján a but-3-én-2-ol etil-formiáttal végzett észterezésével végeztem, cérium-triflát katalizátor jelenlétében (Iranpoor 1999). Ezen az úton azonban nem sikerült előállítani a kívánt vegyületet, így egy másik szintézist alkalmaztam. Az új szintézis az ecetsav-hangyasav vegyesanhidrid és a but-3-én-2-ol reakciójával történt (Jablonkai 2013). A reakció kivitelezése céljából először 12,5 ml ecetsavanhidridet és 5 ml hangyasavat öntöttem össze, majd másfél órán át kevertettem 50 °C-on CaCl₂-os reflux feltét alkalmazása mellett. Vízszugárszivattyú segítségével az elegyet csökkentett nyomáson desztilláltam, és 7,56 g vegyesanhidrid terméket gyűjtöttem. Ebből a termékből 1,76 g-ot 350 µl but-3-én-2-ollal összekeverttem, és 5 órán át 60 °C-on kevertettem. A kapott terméket egy Shimadzu típusú GC-MS készülékkel vizsgáltam meg és 7,5 perces retenciós időnél azonosítottam a but-3-én-2-il-formiátot. A kapott MS spektrum egy új, értékes spektrumot jelent a spektrumkönyvtár számára (ld. F.1. ábra).

A levulinaldehid (4-oxopentanal) előállítását egy OzoneLab OL80 típusú ozonizátorral végeztem (Harries 1903). A reakcióhoz 15 ml desztillált víz és 3,0 g (3,5 ml) heptanon elegyét késhegynyi cinkpor jelenlétében reagáltattam ózonnal. A víz és a keton két fázist alkotott, a cinkpor kezdetben a vizes fázis alján és a víz / keton fázishatáron helyezkedett el. Az ozonizátor berendezésben 500 ml/perc sebességgel áramlott az oxigén (10-es fokozatban), a reakciót 80 percig végeztem. A keverés hatására az egész elegy beszürkült és eltűnt a fázishatár. A minta GC analízisekor 12,5 percnél azonosítottam a levulinaldehidet (Agilent 7890A típusú gázkromatográf, Restek QS-Bond oszlop, 170 – 250 °C hőmérséklet tartomány).

⁴ Vízmentes HNO₃ előállításához 65%-os salétromsavat desztilláltam le nagy fölöslegben lévő cc. kénsavról, vákuumban. A salétromsavat nagyon lassú áramban vezettem be a kénsav szintje alá: a kénsav megkötötte a vizet, így csak a HNO₃ desztillált ki az elegyből, amit folyékony nitrogénnel hűtött csapdában gyűjtöttem össze. A kapott vízmentes salétromsavat további (kétszeres) vákuum-desztillációval tisztítottam, majd fénytől védve a hűtőszekrény mélyhőmérsékletű részében tároltam.

4. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE

4.1. A γ -valerolakton (GVL) hidroxilgyökekkel végbemenő reakciójának kinetikája

A γ -valerolakton hidroxilgyökekkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálatát a korábbi fejezetekben már részletesen bemutatott mindkét direkt kísérleti módszerrel elvégeztem (ld. a 3.1.1. és 3.1.2. szakaszokat). A kisnyomáson működő gyorsáramlásos technikával (DF-RF) (Discharge Flow - Resonance Fluorescence) két nyomáson ($p = 2,95$ és $5,52$ mbar) határoztam meg a sebességi együtthatót (k_1) laboratóriumi hőmérsékleten ($T = 300$ K). A hőmérsékletfüggés vizsgálatakor további 5 hőmérsékleten ($T = 343, 350, 373, 393$ és 423 K) határoztam meg k_1 értékét a DF-RF módszerrel. Az alkalmazott másik direkt reakciókinetikai metodika az impulzuszóler-fotolízis volt (PLP-RF) (Pulsed Laser Photolysis - Resonance Fluorescence), amellyel a sebességi együtthatót nagyobb nyomáson ($p = 91$ mbar) határoztam meg $T = 297$ K hőmérsékleten.

4.1.1. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának meghatározása DF-RF módszerrel

A kísérletek kivitelezése. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának (k_1) meghatározását pszeudo-elsőrendű körülmények között végeztem. Ez a feltétel akkor teljesül, ha a vizsgált reakció sebessége jóval nagyobb, mint az összes többi egyéb („versengő”) reakció sebessége. Ilyen például az OH-gyök fali fogyása, kombinációja, reakciója szennyezőkkel, vagy a reaktánsból keletkező egyéb anyagokkal. A kísérletek körülményeit úgy állítottam be, hogy a reaktáns (GVL) nagy feleslegben legyen az OH-gyökhöz képest. Ekkor a reaktáns koncentrációját állandónak tekinthetjük, az OH-reakció elsőrendű kinetikát követ, így elegendő csak a gyökkoncentrációval arányos jelet mérni, nem szükséges meghatározni a hidroxilgyök abszolút koncentrációját.

A Csoportunkban korábban tanulmányozott OH-reakcióknál könnyen kivitelezhető volt, hogy a reaktáns kellően nagy feleslegben legyen. A reaktánsok elegendően nagy gőznyomással rendelkeztek, így nem jelentett problémát nagy koncentrációjú elegyekkel végezni a kísérleteket. Ilyen volt például az OH + etil-fluorid reakció, melynél $[\text{OH}]_0 \approx 4 \cdot 10^{11}$ molekula cm^{-3} és $[\text{C}_2\text{H}_5\text{F}] = (3,0 - 18,6) \cdot 10^{13}$ molekula cm^{-3} volt a koncentráció (Zügner 2012), (Farkas 2011a).

Az általam vizsgált GVL-nek nagyon alacsony a gőznyomása (p (298 K) \approx 0,62 mbar) (ld. a 3.1.3. szakaszt), így a korábban megszokotthoz képest jóval kisebb reaktáns feleslegeket sikerült csak elérnem, hiszen csak „hígabb” gázelegyeket tudtam készíteni (4.1. táblázat). Kedvező azonban az, hogy az OH-gyök és GVL reakciójának nagy a sebességi együtthatója, így a pszeudo-elsőrend feltétele teljesült a kisebb reaktáns koncentráció ellenére. Nehéz volt a kinetikai görbe meghatározása (a pontoknak nagy volt a szórása), viszonylag sok pont felvételére volt szükség egy-egy kísérletsorozaton belül. A „hígabb” elegyek használatának további következménye, hogy nagy GVL / He gázáramot kellett használnom, amelynek sebessége számottevően csökkent egy adott kísérleten belül. Ezért a GVL / He térfogati áramlási sebességét a mérés előtt és utána is megmértem, és az átlagukkal számoltam; a két mérés közti eltérés maximum $\sim 30\%$ volt. A nagy reaktáns fogyás miatt 2 – 3 naponta új GVL / He elegyet kellett készítenem (ld. 3.1.3. szakasz), ami egyrészt növelte a kísérletek időigényét, másrészt viszont javította a kapott eredmények megbízhatóságát.

A kísérletekben pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat (k_1') határoztam meg úgy, hogy ismert GVL koncentráció mellett a próbacső változtatott távolságának (Δz) függvényében mértem a hidroxilgyök koncentrációjával arányos RF-jel nagyságát. A sebességi együttható meghatározásához az szükséges, hogy a reaktorban dugószerű legyen az áramlás. Ez kis nyomáson (méréseimben $p = 2,27 - 5,52$ mbar) és nagy áramlási sebesség (méréseimben $v_{lin} = 199,5 - 593,6$ cm s $^{-1}$) mellett érhető el. Ilyenkor ugyanis érvényes a $t = \Delta z / v_{lin}$ összefüggés, vagyis a mért relatív távolságból (Δz) a reakcióidő (t) kiszámítható. A v_{lin} lineáris gázsebesség a dugószerű áramlás miatt a mért térfogati áramlási sebességből és a reaktor átmérőjéből számítható.

A hidroxilgyököt H-atom és NO $_2$ reakciójával állítottam elő az injektor belsejében, a vizsgált reakciótól térben elkülönítve; a H-atom teljes konverziójához az $[NO_2] / [H] > 3$ feltételnek kellett teljesülnie. A H-atomot mikrohullámú kisülésen átvezetett H $_2$ / Ar / He gázelegyből nyertem (ld. 3.1.1. szakasz). Az injektorból kilépő OH-gyökök reagálnak a reaktor felső részén bevezetett reaktánszal (GVL / PCB / He elegy), és a keveredési pontnál kezdődik a reakció (ld. a 3.1. ábrát). Az OH-gyök detektálása a reaktor végén, a korábban már részletesen ismertetett rezonancia-fluoreszcencia módszerrel történt.

A kísérleteket az úgynevezett „on-off” technika alkalmazásával végeztem (Hoyer mann 1975). Ehhez minden egyes távolságnál 3 különböző állapotban mértem az RF-jelet (a fotoelektron-sokszorozóról érkező feszültség jelet), amely arányos az OH-gyök koncentrációjával. Az első eset az „off” volt, amikor a reaktáns távollétében detektáltam a

keletkező OH-gyököket. Ekkor a H-atomok előállítására szolgáló mikrohullámú kisülés természetesen be volt kapcsolva. A második eset az „on” volt, amikor a reaktáns áramlott a reaktorban, tehát végbement az OH + GVL reakció, és ennek megfelelően lecsökkent az RF-jel nagysága. A harmadik eset a „bg” (háttér) volt, amikor a H-atom előállítására szolgáló mikrohullámú kisülés ki volt kapcsolva, és a reaktáns árama is el volt zárva. A háttér az RF-lámpa szórt fényéből származott, és a detektálórendszer optimális beállítása esetén jól reprodukálható volt. A háttérrel korrigáltam az egyes távolságoknál meghatározott „off” és „on” értékeket, ezeket a továbbiakban S_{off} és S_{on} -al jelölöm.

Az „on-off” méréstechnikai eljárás használatával kiküszöbölődik az OH-gyök fali fogyása által okozott mérési hiba (Hoyermann 1975), és további előnyt jelent, hogy a kísérleti körülmények (RF-lámpa intenzitása, kezdeti gyökkoncentráció nagysága) megváltozása kevésbé befolyásolja a mérési eredményeket. Az OH-gyök fali fogyása azt jelenti, hogy a reaktáns távollétében is végbemennek olyan heterogén folyamatok, melyek fogyasztják az OH-gyököket; az $\text{OH} + \text{OH}$ homogén reakció jelentősége elhanyagolható a kis gyökkoncentráció miatt. Tapasztalataim és a szakirodalom alapján a fali reakció elsőrendű kinetika szerint megy végbe, sebességét a k_w sebességi együttható szabja meg.

A mérési eredmények kiértékelése. A pszeudo-elsőrendű sebességi együttható (k_1') meghatározásához a következő reakciókat és a hozzájuk tartozó sebességi egyenleteket írhatjuk fel:

Az „off” esetben, a reaktáns távollétében:



ahol k_w^{off} az OH-gyök fali fogyásának sebességi együtthatója a reaktáns molekula távollétében.

$$-\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)^{\text{off}} = k_w^{\text{off}} [\text{OH}] \quad (4.2.)$$

Az „on” esetben, a reaktáns jelenlétében:



ahol k_w^{on} az OH-gyök fali fogyásának sebességi együtthatója a reaktáns molekula jelenlétében.

$$-\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)^{\text{on}} = k_w^{\text{on}}[\text{OH}] + k_1[\text{OH}][\text{GVL}] = (k_w^{\text{on}} + k_1')[\text{OH}] \quad (4.4.)$$

ahol k_1' a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, $k_1' = k_1[\text{OH}]$.

Az inert fali borítás miatt (ld. 3.3.1. szakasz) a fali reakciók sebességi együtthatója nem különbözik jelentősen a reaktáns jelenlétében, illetve távollétében, vagyis $k_w^{\text{off}} \approx k_w^{\text{on}}$. A fenti két differenciálegyenletet kivonva egymásból és integrálva a következő összefüggést kapjuk:

$$-\ln\left(\frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}\right) = \frac{1}{v_{\text{lin}}} k_1' \Delta z \quad (4.5.)$$

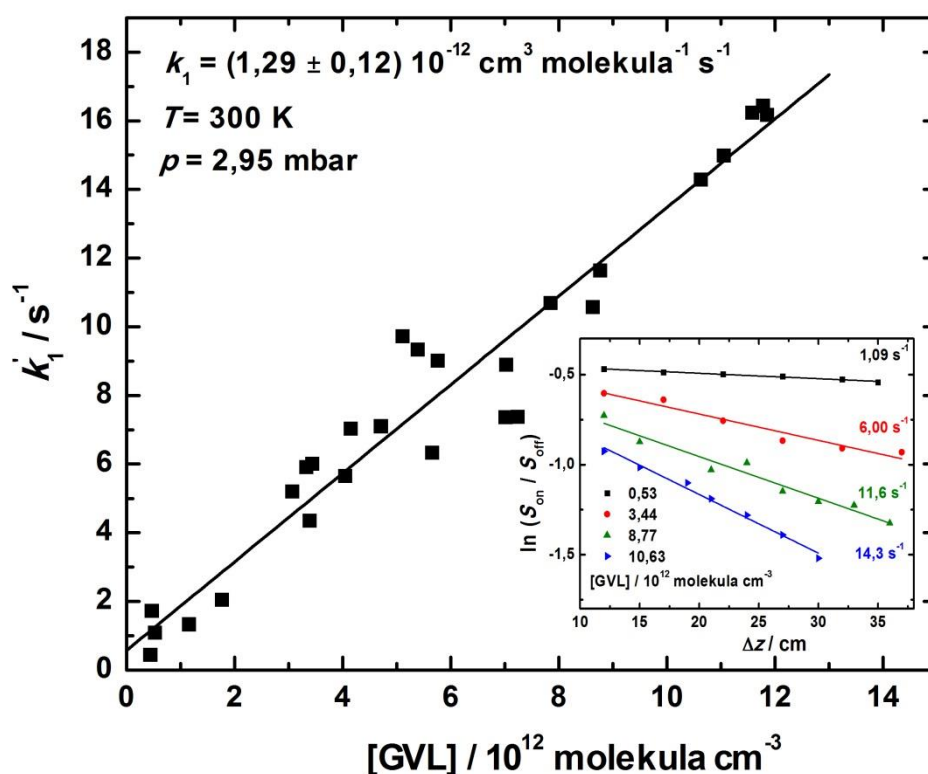
ahol S_{on} és S_{off} az OH-koncentrációval arányos jel nagyság a GVL jelenlétében illetve távollétében, v_{lin} a lineáris gázsebesség, Δz a változtatott távolság.

Megállapítható, hogy a pszeudo-elsőrendű feltételek teljesülése esetén az $\ln\left(\frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}\right) - \Delta z$ ábrázolás egyenest ad, amelynek meredekségéből közvetlenül meg tudjuk határozni a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót. A pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót a GVL koncentráció függvényében ábrázolva kapjuk meg a bimolekulás (másodrendű) reakció sebességi együtthatóját (k_1).

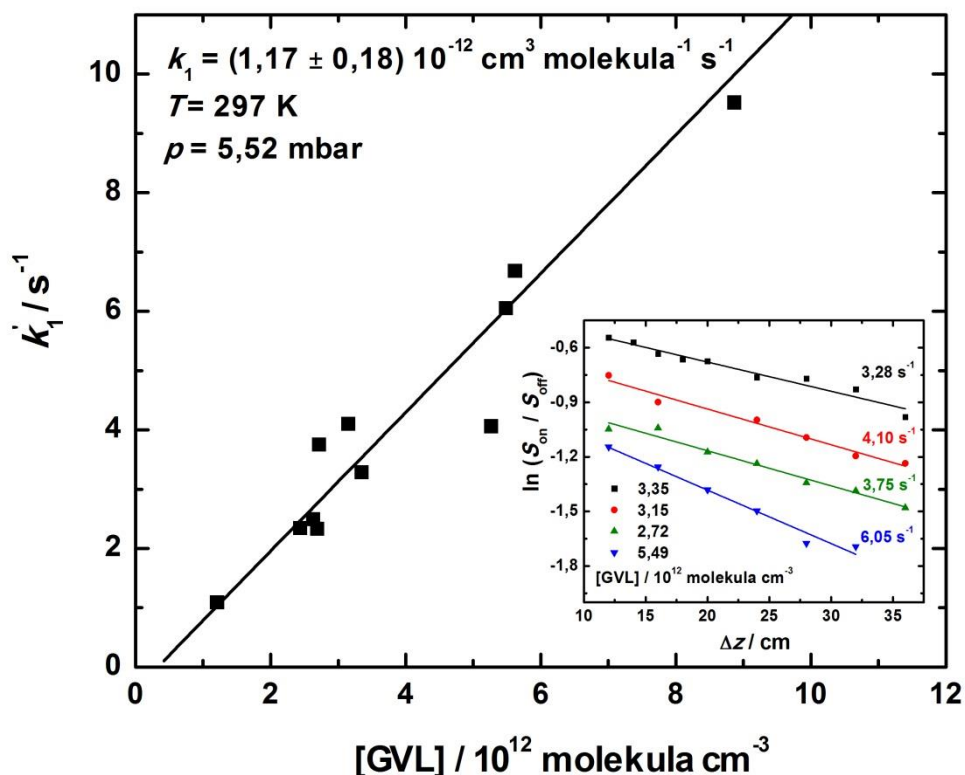
A kísérleti eredmények bemutatása. Különböző GVL-koncentrációknál határoztam meg az RF-jel nagyságot a távolság függvényében, melyeket fél-logaritmikus ábrázolásban mutatok be jellemző mérési eredményekként a 4.1. – 4.4. ábrákon, illetve a Függelékben; a Függelék az összes eredményt tartalmazza grafikus formában (F.2. – F.4. ábrák). Az ábrák beékelte részein az OH-gyök koncentrációjával arányos „on” és „off” jel nagyságok hányadosának logaritmusát ábrázoltam a reakcióidő függvényében. A lineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatározott egyenesek meredekségéből kaptam meg a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat. Az így meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat (k_1') a GVL-koncentráció ($[\text{GVL}]$) függvényében ábrázoltam. Az ábrázolások egyenest adtak, amelyek meredeksége szolgáltatja a bruttó reakció sebességi együtthatóját (k_1). Hasonló módon, fél-logaritmikus ábrázolásban az OH-gyök fogyása szintén egyenest adott az „off” esetben, a reaktáns GVL távollétében. Ennek az egyenesnek a meredeksége a fali fogyás sebességi együtthatójával arányos. Méréseimben $k_w = 5,11 - 48,1 \text{ s}^{-1}$ volt (4.1. táblázat).

Az OH + GVL reakció tanulmányozását a szobahőmérsékletű sebességi együttható meghatározásával kezdtem, és két különböző nyomáson végeztem el a kísérleteket. A 4.1.

ábrán a 2,95 mbar nyomáson, míg a 4.2. ábrán az 5,52 mbar nyomáson kapott eredményeket mutatom be. Mindkét nyomásnál hélium volt a puffergáz. Az ábrák beékelt részén féllogaritmikus ábrázolásban az OH-fogyások szerepelnek a távolság függvényében különböző GVL-koncentrációknál. Az egyenesek mellett rendre feltüntettem az adott GVL-koncentrációhoz tartozó k_1' értékeket. Az ábrák fő részében a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a GVL-koncentráció függvényében ábrázolva szerepelnek.



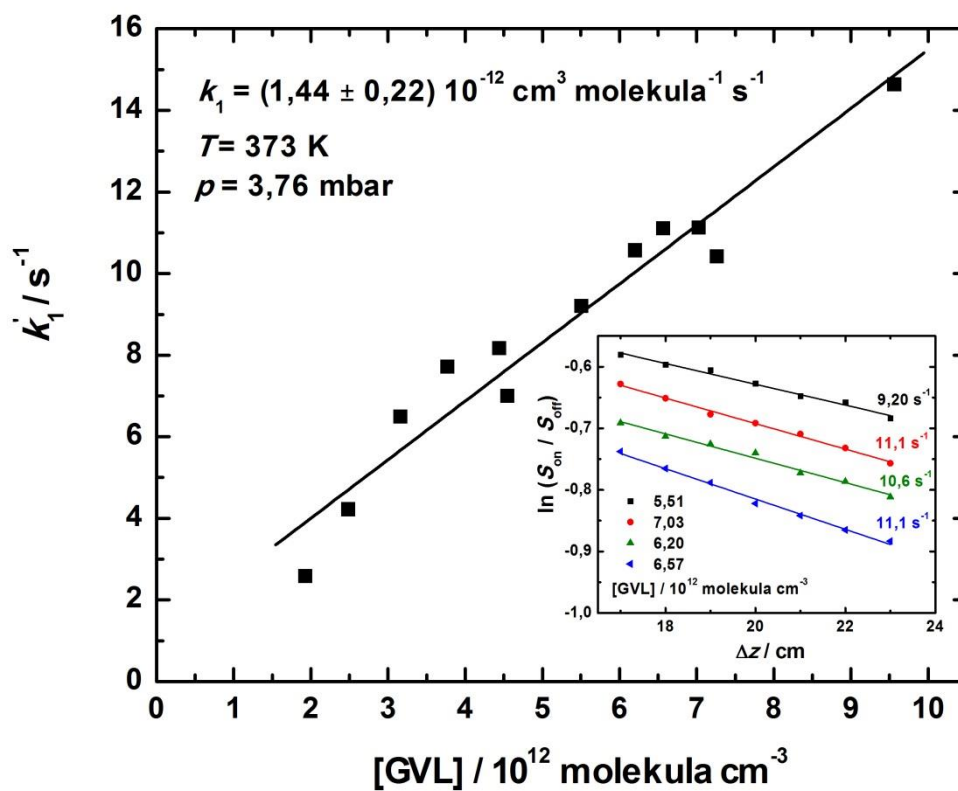
4.1. ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása ($T = 300 \text{ K}$ és $p = 2,95 \text{ mbar}$).



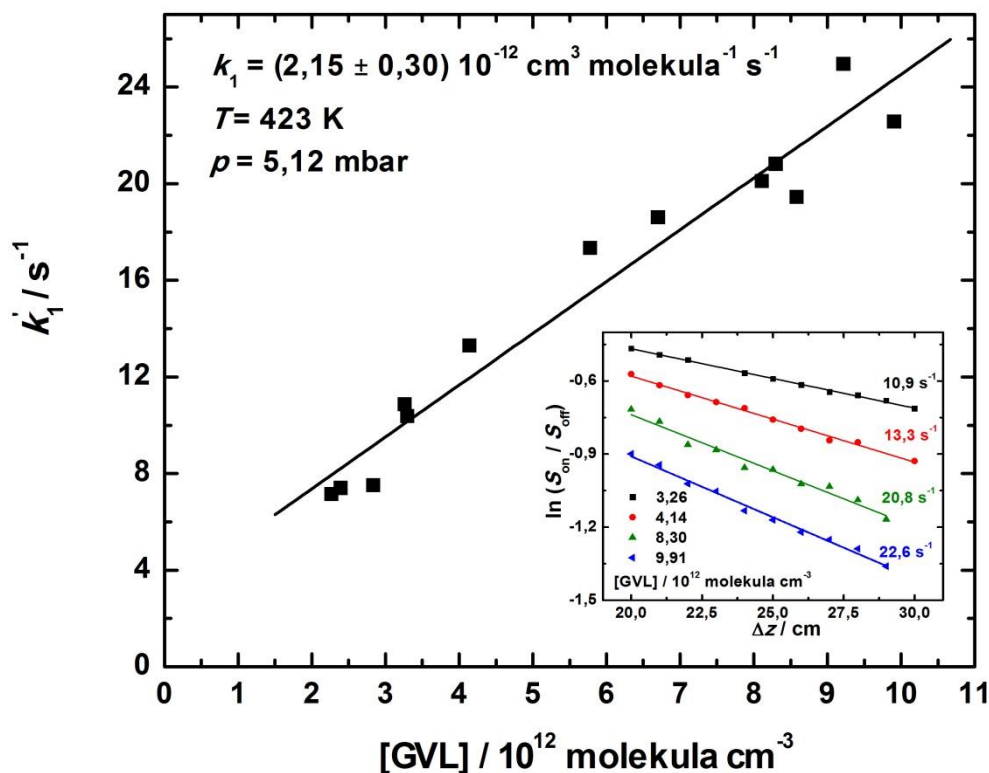
4.2. ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása ($T = 297 \text{ K}$ és $p = 5,52 \text{ mbar}$).

A szobahőmérsékletű mérések után rátértem a reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatára. Ehhez a reaktort egy termosztáló köpeny vette körül, melyet hőszigetelő borítással láttam el. A köpenyben egy ultratermosztát segítségével megfelelő hőmérsékletű termosztáló olajat áramoltattam. A hőmérsékletet az injektor belsejében elhelyezett termoelemmel mértem (ld. 3.1.1. szakasz). A magasabb hőmérsékletű rendszeres mérések megkezdése előtt felvettem a reaktor hőmérsékletprofilját az adott hőmérsékleten (F.5. ábra). Megállapítottam, hogy a 15 – 40 cm közötti injektorpozíciókban $\pm 1 \text{ K}$ -en belül állandó a beállított hőmérséklet. A detektálás a reakció hőmérsékletétől eltérően mindig szobahőmérsékleten történt, ugyanis a detektorblokk a termosztált részen kívül kapcsolódik a reaktorhoz (3.1. ábra). Ez az elrendezés lehetővé tette a detektálás paramétereinek optimális beállítását függetlenül a kémiai reakció hőmérsékletétől. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatóját szobahőmérsékleten kívül, 5 további hőmérsékleten határoztam meg. A reakciónyomást a hélium puffergáz koncentrációjának állandó értéken tartásával állítottam be, $[\text{He}] \approx 7,35 \cdot 10^{16} \text{ molekula cm}^{-3}$, ami szobahőmérsékleten 2,95 mbar nyomásnak felel meg. A

$T = 373$ és 423 K hőmérsékleten kapott eredményeket a 4.3. és 4.4. ábrákon mutatom be. Az ábrák fő- és beékelte részein a szobahőmérsékletű mérésekhez hasonlóan ábrázoltam az adatokat.



4.3. ábra. Az $\text{OH} + \text{GVL}$ (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása ($T = 373 \text{ K}$ és $p = 3,76 \text{ mbar}$).



4.4. ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása ($T = 423 \text{ K}$ és $p = 5,12 \text{ mbar}$).

A gyorsáramlásos kísérleti technikával az OH + GVL reakcióra meghatározott sebességi együtthatókat és a kísérletek körülményeit a 4.1. táblázatban foglaltam össze. Az egyes hőmérsékletekhez tartozó kísérletsorozatok részletes adatait a Függelék F.1 – F.7. táblázatait tartalmazzák. A 4.1. táblázatban feltüntettem az összetartozó $[\text{GVL}] - k_1'$ értékeket, a meghatározott sebességi együtthatókat (k_1), valamint a legfontosabb mérési körülményeket. A megadott hibák a regressziós analízisek 2σ hibái (kétszeres szórás), tehát csak a mérések statisztikus hibáira utalnak. A rendszeres hibák becslésem szerint maximálisan 15 – 20%-ot tehetnek ki a sebességi együttható értékében. Közülük legjelentősebb a GVL gázelegybéli koncentrációjának bizonytalansága lehet, amit azonban az összetétel GC ellenőrzésével és nagyszámú, eltérő koncentrációjú elegy készítésével igyekeztem csökkenteni.

T / K	p / mbar	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}	k_1 / 10^{-12} cm^3 molekula ⁻¹ s^{-1}	Mérések száma
300±4	2,95±0,20	0,44–11,86	0,44–20,3	315,7–503,7	0,7–2,1	7,28±2,83	1,29±0,12	27
297±2	5,52±0,28	1,21–9,21	1,86–12,2	199,5–208,8	1,3–2,6	5,11±4,66	1,17±0,18	13
343±1	3,67±0,30	1,38–8,93	5,67–16,7	493,0–515,3	2,7–6,5	48,1±22,8	1,26±0,18	16
350±1	2,27±0,24	0,32–12,70	2,76–17,9	445,2–510,4	0,7–1,5	7,41±3,28	1,28±0,16	24
373±1	3,76±0,42	1,93–9,56	2,59–14,6	530,5–593,6	2,3–4,3	40,1±16,7	1,44±0,22	12
393±1	4,29±0,32	1,64–9,89	9,85–24,2	496,0–521,0	1,3–3,5	12,9±8,58	1,64±0,34	9
423±1	5,12±0,36	2,27–9,91	7,40–25,9	438,3–458,0	3,1–4,5	15,6±5,26	2,15±0,30	13

4.1. táblázat. A γ -valerolakton OH-gyökkel végbemenő reakciójának kísérleti paraméterei és a meghatározott sebességi együtthatók (DF-RF módszer). T a reakcióhőmérséklet, p a nyomás, k_1' a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, v_{lin} a lineáris gázsebesség, k_w az OH-gyök fali fogyasztásának sebességi együtthatója, k_1 a bruttó reakció sebességi együtthatója, [OH]₀ az OH-gyök kezdeti koncentrációja. A hibák 2σ statisztikus hibát jelölnek.

4.1.2. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának meghatározása PLP-RF módszerrel

A kísérletek kivitelezése. Hasonlóan a DF-RF kísérletekhez, az OH-gyök detektálása rezonancia-fluoreszcencia módszerrel, a vizsgálatok pszeudo-elsőrendű körülmények között történtek (4.1.1. szakasz). Az eltérést az jelentette, hogy itt a reakció a „valós” időskálán zajlik le, szemben a DF módszerrel, amelynél a vívőgáz áramlási sebessége szabja meg a reakcióidőt. Az OH-gyök pillanatszerűen, a ns időskálán keletkezik salétromsavból a villanó lézertény hatására, majd reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, így koncentrációja lecsökken, melyet időfelbontott módon a ms időskálán detektálunk. A kapott koncentráció–idő „lecsengési görbék” kiértékelésével határozhatjuk meg a sebességi együtthatót.

A kezdeti kísérletekben azt tapasztaltam, hogy a GVL kis mértékben adszorbeálódott a reaktor falán. Ezért úgy végeztem a rendszeres méréseket, hogy egy adott kísérletsorozaton belül (adott napon), a nagyobb koncentrációktól a kisebb koncentrációk felé haladva, határoztam meg a lecsengési görbéket. A kísérletekben használható GVL-koncentráció felső értékét a fali adszorpció előtérbe kerülése és az OH-gyök elektrongerjesztett állapotának kioltása határozta meg.

A mérési eredmények kiértékelése. Az



reakcióban a hidroxilgyök fogyása a következő differenciálegyenlettel adható meg:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{OH}][\text{GVL}] + k_D[\text{OH}] + k_E[\text{OH}] = k'_1[\text{OH}] \quad (4.6.)$$

ahol t a reakcióidő, k_1 az OH + GVL reakció bruttó sebességi együtthatója, k_D az OH-gyöknek a detektálási térből való kidiffundálására jellemző paraméter, k_E a hidroxilgyököt fogyasztó egyéb elsőrendűnek tekinthető folyamatok sebességi együtthatója, és k'_1 a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, $k'_1 = k_1[\text{GVL}] + k_D + k_E$.

A k_E együttható elsősorban az OH-gyök salétromsavval végbemenő reakciójának pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóját jelenti ($k_E = k_{\text{OH}+\text{HNO}_3}[\text{HNO}_3]$).



A fenti differenciálegyenlet integrálásával kapjuk:

$$\int_0^t \frac{d[\text{OH}]}{[\text{OH}]} = \int_0^t -k_1' dt \quad (4.8.)$$

$$\ln \frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} = -k_1' t \quad (4.9.)$$

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k_1' t) \quad (4.10.)$$

A kapott eredmények kiértékelését egy erre a célra készített LabView mérő- és kiértékelő program segítségével végeztem el (Zügner 2012). A program kirajzolta a lecsengési görbéket, majd elvégezte az illesztést. Így megkaptam a különböző GVL koncentrációkhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat. Az OH-gyök lecsengésére kapott jellemző mérési adatsort és a hozzájuk tartozó illesztési eredményeket a 4.5. ábra beékelte ábráján mutatom be, a szemléletesség érdekében linearizált ábrázolásban.

A meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat (k_1') a GVL koncentráció $[\text{GVL}]$ függvényében ábrázolva a pontokra illesztett egyenes meredeksége adja meg a bruttó reakció sebességi együtthatóját (k_1). Az egyenes tengelymetszete egy, a GVL koncentrációjától független, additív tag, ami az (4.6.) differenciálegyenlet szerint a $k_E + k_D$ sebességi együttható összeggel adható meg, a méréseimben meghatározott értékek átlaga, $k_D + k_E = 159 \pm 11 \text{ s}^{-1}$ szerepel a 4.5. ábrán a $[\text{GVL}] = 0$ értéknél ábrázolva.

A sebességi együttható felülmérését okozhatja, ha jelentős az OH-gyök önmagával, valamint a reakcióelegyben keletkező szabadgyökökkel végbemenő reakciójának a sebessége a vizsgált OH + GVL reakció sebességéhez képest.



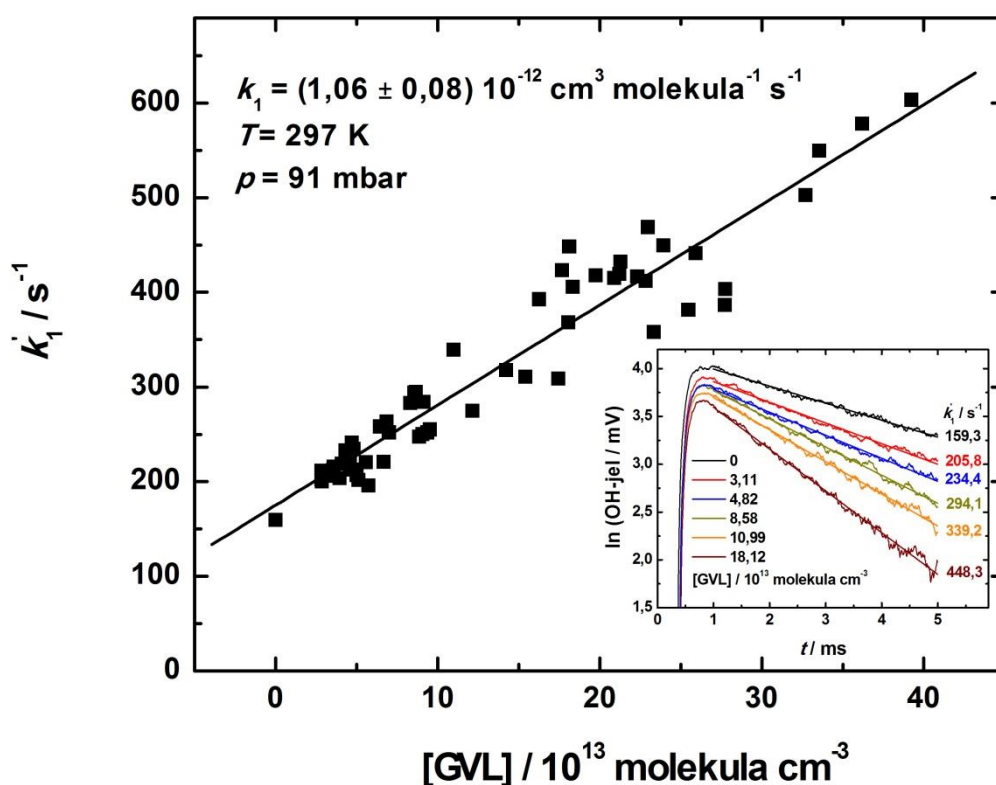
ahol $k_{\text{OH}+\text{OH}} = 1,19 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sander 2011).

A koncentrációviszonyok optimális megválasztásával lehet olyan körülményeket biztosítani, hogy a zavaró reakciók jelentősége minél kisebb legyen. Ezért a leginkább problémát okozó, OH + OH reakció szerepének visszaszorítására úgy állítottam be a kísérletek körülményeit, hogy az alábbi feltétel teljesüljön:

$$k_1 [\text{OH}][\text{GVL}] \gg k_{\text{OH}+\text{OH}} [\text{OH}]^2 \quad (4.12.)$$

Ennek a feltételnek megfelelően a kezdeti gyökkoncentrációt a lehető legkisebb értéken tartottam, amit az OH-gyök nagy detektálási érzékenysége tett lehetővé. Kísérleteimben $[\text{OH}]_0 \approx 5,5 \cdot 10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$ volt a hidroxilgyök kezdeti koncentrációja.

Az eredmények bemutatása. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatóját a PLP-RF módszerrel $T = 297$ K hőmérsékleten és $p = 91$ mbar nyomáson határoztam meg. A kapott eredményeket a 4.5. ábrán mutatom be. Az ábra beékelte részén a reakcióidő függvényében az OH-gyök koncentrációjával arányos jel nagyságok logaritmusa szerepel különböző GVL koncentrációknál, és az ábrán feltüntettem az összetartozó $[GVL] - k_1'$ értékeket. Az ábra fő részében a meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat ábrázoltam a GVL koncentráció függvényében. A lineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatározott egyenes meredeksége adja az OH + GVL (1) reakció sebességi együtthatóját.



4.5. ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 297$ K és $p = 91$ mbar).

A PLP-RF kísérletek körülményeit és a meghatározott sebességi együtthatót a 4.2. táblázat tartalmazza. Az egyes kísérletek részletes adatai a Függelék F.8. táblázatában láthatóak.

$T = 297 \pm 2 \text{ K}; p = 91 \pm 10 \text{ mbar (He)}$				
[GVL] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_1 / $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Mérések száma
0–39,23	141,1–603,4	2,1–7,2	1,06±0,08	68

4.2. táblázat. A γ -valerolakton és OH-gyök reakciójának kísérleti paraméterei és a meghatározott sebességi együttható (PLP-RF módszer). T a reakcióhőmérséklet, p a nyomás, k_1' a pseudo-elsőrendű sebességi együttható, $[\text{OH}]_0$ az OH-gyök kezdeti koncentrációja, k_1 a bruttó reakció sebességi együtthatója. A hibák 2σ statisztikus hibát jelölnek.

4.1.3. Az OH + GVL reakció kinetikai eredményeinek értékelése

4.1.3.1. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten

Amint azt az előző fejezetekben bemutattam, az OH + GVL reakció tanulmányozását két, egymást kiegészítő direkt kísérleti módszerrel végeztem el. Míg a gyorsáramlásos (DF) módszerrel kis nyomásokon ($p \approx 1 - 10 \text{ mbar}$) lehet az elemi reakciók sebességi együtthatóját meghatározni, az impulzuslézer-fotolízisen alapuló eljárások (PLP) viszonylag nagyobb nyomásokon ($p \geq 30 \text{ mbar}$) adnak megbízható eredményeket. Az eredmények megbízhatósága jelentősen megnőtt azáltal, hogy két, egymástól működési elvében teljesen eltérő kísérleti módszerrel is meghatároztam a sebességi együtthatót. Továbbá, az eltérő nyomásokon kapott k_1 értékekből meg tudtam állapítani, hogy a reakciónak valószínűsíthetően van-e nyomásfüggése, vagy nem.

A DF-RF kinetikai módszerrel két különböző nyomáson határoztam meg a sebességi együtthatót laboratóriumi hőmérsékleten. Annak ellenére, hogy ennek a kísérleti technikának néhány mbar az optimális működési tartománya, jelentős nyomásváltoztatást tudtam elérni, hiszen körülbelül kétszeresére növeltem a reakcióelegy nyomását (He volt a puffergáz). A következő sebességi együtthatókat határoztam meg:

$$k_1(300 \text{ K}, 2,95 \text{ mbar}) = (1,29 \pm 0,12) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1(297 \text{ K}, 5,52 \text{ mbar}) = (1,17 \pm 0,18) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A kapott értékek között nincs szignifikáns eltérés, a kísérleti hibákon belül egyeznek egymással, ezért az átlagukat vettem, és ezt javaslom a gyorsáramlásos technikával

meghatározott sebességi együttható értéknek. Az átlagolást a mérésszám / (hiba)² súlyozással végeztem. A DF-RF mérések alapján javasolt sebességi együttható tehát a következő:

$$k_1(299 \text{ K}, 4,24 \text{ mbar}) = (1,27 \pm 0,14) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az impulzuslézer-fotolízist alkalmazó kísérleteket ugyancsak laboratóriumi hőmérsékleten végeztem, a reakcióelegy nyomása azonban 91 mbar volt (He). A következő sebességi együtthatót határoztam meg:

$$k_1(297 \text{ K}, 91 \text{ mbar}) = (1,06 \pm 0,08) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az OH + GVL reakcióra kétféle kísérleti technikával, 3 különböző nyomáson meghatározott sebességi együttható érték alapján megállapítható, hogy a reakciónak nincs nyomásfüggése. Egy nyomásfüggést mutató reakciónál a nagyobb nyomásoknál várnánk nagyobb sebességi együtthatót, ezzel szemben, mégha nagyon kis mértékben, de éppen az ellenkező irányú változás látszik az adatokból. A DF és PLP módszerrel meghatározott sebességi együtthatók között ~19% eltérés van. Ez $|\Delta \log k| = 0,08$ értéknek felel meg, ami a kinetikai szakirodalomban jó egyezésnek számít (Ammann 2009) figyelembe véve, hogy a meghatározás két különböző módszerrel történt. Emiatt, és mivel irodalmi adat nem áll rendelkezésre, a DF és PLP eredmények egyszerű átlagát javaslom az OH-gyök és GVL reakciójának sebességi együtthatójára szobahőmérsékleten:

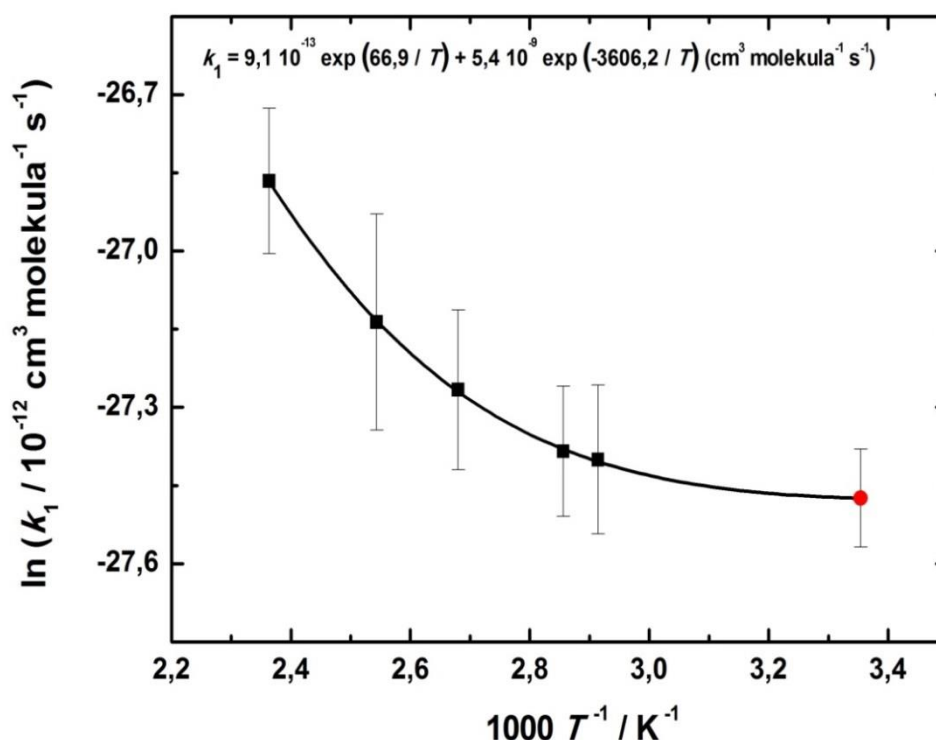
$$k_1(298 \text{ K}, 2,95 - 91 \text{ mbar}) = (1,17 \pm 0,11) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az OH-gyök és a GVL reakciója nagy valószínűséggel hidrogénlehasítással megy végbe, amelyet Lendvay György kvantumkémiai számításai alátámasztanak (A számítások az M05-2X/cc-pTZ elméleti szinten készültek.) (Lendvay 2013). A reakció potenciális energiájának vázlatát a Függelék F.6. ábráján mutatom be. A hidrogénlehasítási reakciók sebességi együtthatója általában nem függ a nyomástól, azonban vannak kivételek is, ilyen például az OH-gyök reakciója salétromsavval (Brown 1999), (Brown 2001) illetve az OH + ecetsav reakció (alacsonyabb hőmérsékleteken) (Carl 2007). Ezek a nyomástól függő hidrogénlehasítási reakciók laza H-kötéssel létrejövő úgynevezett „reakció előtti” komplexen keresztül mennek végbe, amelyek stabilizálódása ütközésekkel vezethet nyomásfüggéshez. A kvantumkémiai számítások azt mutatják (Lendvay 2013), hogy az OH + GVL reakcióban szintén szerepet játszhatnak reakcióelőtti komplexek. Az általam tapasztalt nyomástól való

függetlenség azonban arra utal, hogy a hidrogénhidas komplex valószínűleg gyorsan tovább alakul a termékek irányába, így nem alakul ki nyomásfüggés.

4.1.3.2. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése

Az OH + GVL reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatát a gyorsáramlásos kísérleti technikával végeztem el 298 – 423 K hőmérséklet-tartományban, állandó puffergáz koncentráció mellett ($[\text{He}] \approx 7,35 \cdot 10^{16} \text{ molekula cm}^{-3}$). A mérési eredményeket a 4.1.1. szakasz 4.1. táblázatában előzőleg már ismertettem. A meghatározott sebességi együtthatókat Arrhenius-ábrázolásban mutatom be a 4.6. ábrán. Látható, hogy a reakció hőmérsékletfüggése eltér az Arrhenius-törvénytől, vagyis az $\ln k_1 - 1/T$ ábrázolás nem egyenest ad, hanem úgynevezett „görbült” jelleget mutat. A meghatározott sebességi együttható értékek az alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva egyre kisebb csökkenést mutatnak. A 298 – 350 K tartományban ~10%-os, míg a 350 – 423 K tartományban ~70%-os növekedés van a sebességi együttható értékében.



4.6. ábra. Az OH + GVL (1) reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése Arrhenius ábrázolásban. A teli négyzet jelölés a DF-RF eredményeket, míg a teli kör jelölés a DF-RF és PLP-RF eredmények átlagát jelöli (ld. 4.1.3.1. szakasz).

A reakciókinetikai gyakorlatban a 4.6. ábrán bemutatott hőmérsékletfüggést gyakran kétexponenciális függvénnyel írják le, vagyis a $k = A \exp(-B/T) + C \exp(-D/T)$ alakú függvénnyel illesztik a pontokat, ahol A , B , C és D az illesztési paraméterek, T pedig az abszolút hőmérséklet. A legtöbb esetben ilyen formában adják meg a reakciókinetikai adatbázisok, mint például a IUPAC adatbázis a nem-Arrhenius viselkedést mutató sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését (Ammann 2009). A JPL kinetikai adatbázisban (Sander 2011) szereplő másik függvényforma a $k = K + L \exp(-M/T)$. Ezen kívül szokásosnak számít még a $k = B T^n \exp(-C/T)$ alakú függvény (Baulch 2005) alkalmazása is, elsősorban az égési reakciók hőmérsékletfüggésének megadására.

Elvégeztem az illesztést kétexponenciális függvénnyel a súlyozott nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével. Az illesztés eredményeként a következő sebességi együttható kifejezést kaptam:

$$k_1 = 9,1 \cdot 10^{-13} \exp(66,9 / T) + 5,4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606,2 / T) \text{ (cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}.$$

A 4.6. ábrán látható, hogy az alkalmazott függvény nagyon jól illeszkedik a mérési pontokhoz ($R^2 = 0,999$), és így pontosan leírja a sebességi együttható változását a hőmérséklettel. Meg kell azonban jegyezni, hogy a kapott kifejezés csak szűk tartományban extrapolálható a mérési tartományon kívül.

A hidrogénlehasítási reakció a direkt reakciók prototípusának tekinthető, amelyre érvényes az Arrhenius-törvény. Valóban érvényes például az OH + metán reakcióra tág hőmérséklet-tartományban, azonban egyre több megfigyelés van arra, hogy az OH-gyök reakciója poláros molekulákkal nem követi az Arrhenius-törvényt, hasonló lefutásuk van, mint az általam is vizsgált OH + GVL reakciónak. Ehhez hasonló képet mutat a Csoportunkban korábban tanulmányozott OH + acetone (Vasvári 2001), (Farkas 2005), vagy az OH + acetyl-fluoride (Zügner 2012) reakció is. Az exponenciálistól eltérő hőmérsékletfüggést magyarázhatja, hogy úgynevezett mechanizmusváltás következik be, a hőmérséklet változásával más és más folyamatok kerülnek előtérbe. Ezzel kapcsolatban fontos megjegyezni, hogy eredményeim a bruttó reakcióra vonatkoznak, a kísérleteim a keletkező termékekről nem adnak felvilágosítást. Valószínűleg, amint azt a kvantumkémiai számítások is alátámasztják, a különböző helyzetű hidrogének lehasadásának aktiválási energia igénye nem különbözik jelentősen egymástól (Lendvay 2013), (F.6. ábra). A tapasztalt hőmérsékletfüggés magyarázata lehet a kvantumkémiai alagúthatás, ami az alacsonyabb hőmérsékleteken válik egyre jelentősebbé. Amint utaltam rá, elméleti számítások

szerint az OH + GVL reakció egy reakció előtti komplexen keresztül megy végbe; irodalmi közlések alapján a keletkező komplex elősegíti a kvantumkémiai alagúthatás megvalósulását alacsonyabb hőmérsékleteken (Smith 2002), (Xia 2001).

4.2. Az OH + ELA reakció kinetikája szobahőmérsékleten

4.2.1. A kísérletek kivitelezése

A levulinsav-etilészter ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) hidroxilgyökekkel végbemenő reakcióját szobahőmérsékleten, impulzuslézer-fotolízis mérőrendszerrel tanulmányoztam (PLP-RF); a kísérleti berendezést és eljárást a 3.1.2. szakaszban mutattam be. Ezzel a módszerrel vizsgáltam az OH + GVL reakciót is, így a 4.1.2. szakaszban részletesen tárgyaltak szerint viteleztem ki a kísérleteket és végeztem el a mérési eredmények kiértékelését erre a reakcióra is. A jelen fejezetben ezért csak az OH + ELA reakció kísérleti körülményeit és a vizsgálatok sajátosságait mutatom be részletesebben.

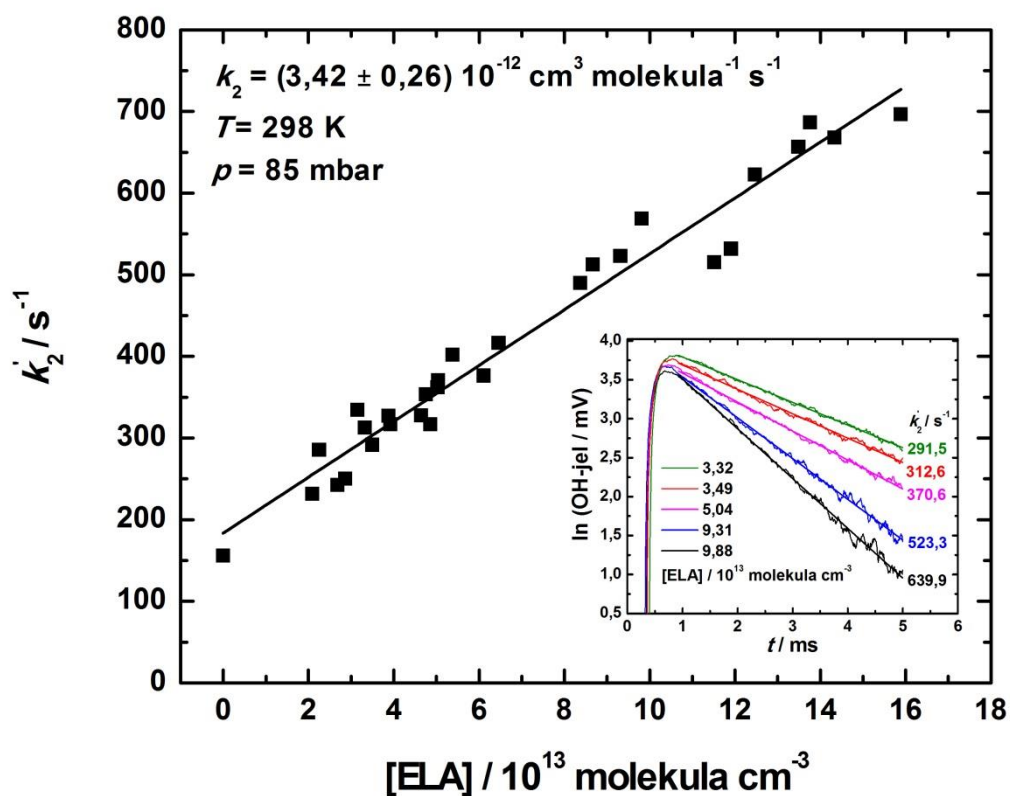
A kísérletek többségében az OH + ELA (2) reakció sebességi együtthatóját a PLP-RF módszerrel $T = 298 \text{ K}$ reakcióhőmérsékleten és $p = 85 \text{ mbar}$ nyomáson határoztam meg (He volt a puffergáz). A kezdeti OH-gyök koncentrációt úgy állítottam be, hogy teljesüljön a pszeudo-elsőrend feltétele, vagyis $[\text{ELA}] \gg [\text{OH}]_0$, ezáltal minimálisra csökkentsem a zavaró párhuzamos reakciók hatását. A hidroxilgyök kezdeti koncentrációja $[\text{OH}]_0 \approx 5,5 \cdot 10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$, a lézer energiája 80 mJ cm^{-2} impulzus $^{-1}$ és a lézer ismétlési frekvenciája 2 Hz volt.

A rendszeres hibák szerepének vizsgálata céljából néhány méréssorozatban változtattam a kísérleti paramétereket. Először a salétromsav koncentrációt, amelyet körülbelül kétszeresére növeltem, majd felére csökkentettem. Így a HNO_3 koncentráció mellett változott a kezdeti OH-gyök koncentráció és a fotolízisből keletkező NO_2 koncentráció is, vagyis így az OH + HNO_3 és OH + NO_2 reakciók esetleges zavaró hatását vizsgáltam. Néhány kísérletsorozatban a szokásos 2 Hz helyett, 1 Hz -es lézer ismétlési frekvenciát alkalmaztam annak ellenőrzésére, hogy két lézerlövés között a fotolízis- és reakciótermékek nem halmozódtak-e fel zavaró mértékben. Továbbá, az egyik kísérletsorozatban a szokásos 85 mbar helyett 47 mbar volt a nyomás, amivel a reakció nyomásfüggését kívántam megvizsgálni.

4.2.2. Az eredmények bemutatása és értékelése

A sebességi együttható meghatározására szolgáló jellemző kinetikai eredményeket mutatok be a 4.7. ábrán. Az ábra beékelt részén az OH-gyök koncentrációjával arányos jel nagyságok logaritmusa szerepel különböző ELA koncentrációknál a reakcióidő függvényében. Az egyenesek meredeksége adja a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat;

az ábrán feltüntettem az összetartozó $k_2' - [\text{ELA}]$ értékeket. Az ábra fő részében a kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat ábrázoltam az ELA koncentráció függvényében. A lineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatározott egyenes meredeksége adja az OH + ELA (2) reakció sebességi együtthatóját.



4.7. ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298 \text{ K}$ és $p = 85 \text{ mbar}$).

A különböző paraméterek változtatásával kapott sebességi együttható értékeket, és a kísérletek körülményeit a 4.3. táblázat tartalmazza. A különböző k_2 értékekhez tartozó ábrákat, és az egyes kísérletsorozatok részletes adatait a Függelék F.7. – F.10. ábrái, és F.9. – F.13. táblázatai tartalmazzák.

T /K	p /mbar	[ELA] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_2' / s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_2 / 10^{-12} cm^3 molekula ⁻¹ s ⁻¹	Mérések száma
298±2	85±2	0–15,89	130,5–696,7	5,0–6,7	3,42±0,26	34
298±2	87±8	0–16,16	145,2–658,0	9,4–12,0	3,29±0,36	14
297±2	88±2	0–15,66	133,1–658,3	2,8–2,9	3,15±0,68	15
297±2	89±2	0–14,28	132,9–646,7	2,2–4,0	3,63±0,64 ^a	18
298±2	47±2	0–6,93	152,1–441,3	2,5–5,9	4,08±0,66	17

4.3. táblázat. A levulinsav-etilészter OH-gyökkel végbemenő reakciójának kísérleti paraméterei és a meghatározott sebességi együtthatók (PLP-RF technika). T a reakcióhőmérséklet, p a nyomás, k_2' a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, k_2 a bruttó reakció sebességi együtthatója, [OH]₀ az OH-gyök kezdeti koncentrációja. A hibák 2σ statisztikus hibát jelölnek. (^a A lézer ismétlési frekvencia 1 Hz, a szokásos 2 Hz helyett.)

A 4.3. táblázatban bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy nincs jelentős eltérés a kapott sebességi együttható értékekben egyik paraméter változtatásának hatására sem, mert a meghatározott sebességi együtthatók 20%-on belül egyeznek egymással.

A kis OH-gyök koncentrációnál kapott k_2 értékek viszonylag nagy szórása azzal magyarázható, hogy ilyen kis $[OH]_0$ mellett nehezebb a kinetikai görbe pontos meghatározása a kedvezőtlen jel/zaj viszony miatt. A gyökkoncentráció növelése és csökkentése sem változtatott számottevően a sebességi együttható meghatározott értékében, így megállapítható, hogy a gyökforrásból származó hibaforrások jelentősége elhanyagolható.

A lézer ismétlési frekvenciájának változtatásával elvégzett kísérletekkel sikerült megbizonyosodnom arról, hogy a rendszeres mérésekben alkalmazott 2 Hz-es frekvencia használata megfelelő, a reakciótér a két lövés között eltelt időben kellőképpen át tud öblítődni friss eleggyel.

Egy kísérletsorozatot elvégeztem 47 mbar nyomáson is, a szokásos 85 mbar helyett. A sebességi együtthatóra kapott érték hibahatáron belül megegyezik a két nyomáson, így valószínűsíthető, hogy a sebességi együtthatónak nincs nyomásfüggése.

A fentieket összefoglalva, a szokásosnak nevezhető kísérleti körülmények között meghatározott sebességi együttható a következő:

$$k_2(298 \text{ K}, 85 \text{ mbar}) = (3,42 \pm 0,26) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A nyomásváltoztatásnak nincs számottevő hatása a sebességi együtthatóra, a kisebb nyomáson meghatározott sebességi együttható valamivel nagyobb, azonban a hibahatárokon belül egyezik a két érték. Természetesen, egy nyomásfüggő reakció esetében nagyobb nyomáson várnánk nagyobb sebességi együtthatót.

$$k_2(298 \text{ K}, 47 \text{ mbar}) = (4,08 \pm 0,66) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az OH + ELA reakció sebességi együtthatójára a különböző összehasonlító vizsgálatok elvégzésével összesen öt értéket kaptam, amelyek között nincs számottevő eltérés, kielégítően egyeznek egymással (4.3. táblázat). Ezért az átlagukat vettem (az átlagolást a mérésszám / (hiba)² súlyozással végeztem), és végeredményül a következő sebességi együttható értéket javaslom:

$$k_2(298 \text{ K}, 47 - 89 \text{ mbar}) = (3,43 \pm 0,52) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tudomásom szerint egyetlen kinetikai adatot sem közöltek eddig az OH-gyök és a levulinsav-etilészter reakciójára, így az általam meghatározott sebességi együttható az első eredmény a szakirodalomban (Farkas 2011a). Összehasonlításként elvégeztem az OH + ELA reakció sebességi együtthatójának becslését az Atkinson-féle csoport-additivitási eljárással. (ld. a következő fejezetben és a Függelék F.1. levezetését).

4.3. A GVL és ELA reaktivitása OH-gyökkel

A hidroxilgyök γ -valerolaktonnal és levulinsav-etilészterrel végbemenő reakciójáról nincsenek kinetikai adatok az irodalomban, így a legjobb összehasonlítást az OH-gyök hasonló molekulákkal végbemenő reakciója nyújthatja. Meglepő módon azonban, egyetlen gyűrűs észternek, vagy γ -helyzetben karbonil-csoportot tartalmazó észternek sem vizsgálták az OH-reakcióját. Ezért egy becslési eljárással, az Atkinson és munkatársai által kidolgozott csoportadditivitási eljárással próbálkoztam, amit gyakran használnak OH-reakciók sebességi együtthatójának becslésére (Kwok 1995). A szerzők által javasolt 'SAR'-módszer a molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolatán alapszik (SAR = Structure Activity Relationship). Az eljárás szerint egy molekula reaktivitása a molekulát alkotó csoportok reaktivitásának összegéből tevődik össze és a $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$ és $-\text{OH}$ csoportokról történő H-lehasítás sebességi együtthatója csak a csoporthoz közvetlenül kapcsolódó funkciós csoportok (X, Y, Z) minőségétől függ:

$$k(\text{CH}_3-\text{X}) = k_{\text{CH}_3}F(\text{X}) \quad (4.13.)$$

$$k(\text{Y}-\text{CH}_2-\text{X}) = k_{\text{CH}_2}F(\text{X})F(\text{Y}) \quad (4.14.)$$

$$k(\text{Y}-\text{CH}(\text{X})-\text{Z}) = k_{\text{CH}}F(\text{X})F(\text{Y})F(\text{Z}) \quad (4.15.)$$

$$k(\text{OH}-\text{X}) = k_{\text{OH}}F(\text{X}) \quad (4.16.)$$

Ahol k_{CH_3} , k_{CH_2} , k_{CH} és k_{OH} a $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$ és $-\text{OH}$ csoportokról történő H-lehasítási reakció sebességi együtthatója abban az esetben, ha egy adott standard funkciós csoport kapcsolódik hozzájuk. $F(\text{X})$, $F(\text{Y})$ és $F(\text{Z})$ a kapcsolódó funkciós csoportok ún. csoportreaktivitási együtthatója. Atkinson összehasonlítási alapként a metilcsoportot választotta ($\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{CH}_3$), melynek egységnyi a csoportreaktivitási együtthatója definíció szerint, $F(\text{CH}_3) = 1$ és $k_{\text{CH}_3} = 1,36 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kwok 1995). A molekula OH-gyökkel történő reakciójának sebességi együtthatóját a hidrogénlehasítási sebességi együtthatók összege adja meg.

Az OH + ELA reakció sebességi együtthatójának becslését elvégeztem a csoportadditivitási módszer alkalmazásával (ld. a Függelék F.1. levezetését). A kapott eredmény, k_2 (SAR, 298 K) = $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mintegy 40%-kal nagyobb a kísérleteimben meghatározott sebességi együtthatónál. Ennek egyik lehetséges magyarázata az, hogy az ELA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) molekula csoportreaktivitási értékei eltérnek az Atkinson és munkatársai által táblázatosan megadott standard adatoktól. Különösen a $\text{C}=\text{O}$ csoporthoz

képest β -helyzetben lévő H-atomok reaktivitási hozzájárulása lehet bizonytalan. A β -helyzetű hidrogénatom növeli a reaktivitást az alifás ketonok és OH-gyök reakciójában (Ammann 2009), amit a csoportértékek megadásánál vett figyelembe Kwok és Atkinson, akik az irodalomban található OH + keton kísérleti k -értékek alapján becsülték meg a csoportértékeket (Kwok 1995). Lehetséges azonban, hogy az észtercsoport valamelyest csökkenti a β -hidrogénatom reaktivitását az alifás ketonokkal összehasonlítva. Ez a hatás nem szerepel az irodalmi csoportadatokban, egyszerűen azért, mert korábban nem közöltek kísérleti sebességi együtthatót az OH-gyök keto-észterrel végbemenő reakciójára, amiből a megfelelő csoportértéket számítani lehetett volna.

Az OH + GVL reakció esetében sajnos még a fenti becslés sem tehető meg, ugyanis nem áll rendelkezésre kinetikai adat a hidroxilgyök és valamelyik gyűrűs észter reakciójára. Így a legjobb összehasonlítást az azonos szénatomszámú alifás észter, az etil-propionát nyújtja, amelyre $k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3, 298 \text{ K}) = (2,14 \pm 0,30) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót javasoltak egy újabb keletű reakciókinetikai adatbázisban (Ammann 2009). Saját vizsgálataimban a GVL és OH-gyök reakciójára a $k_1 = (1,17 \pm 0,11) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ld. 4.1.3.1. szakasz) sebességi együtthatót határoztam meg ($T = 298 \text{ K}$). Megállapítható tehát, hogy a gyűrűs szerkezet csökkenti a reaktivitást. A reaktivitás csökkenése azonban csak kismértékű, és a γ -valerolakton viszonylag gyorsan reagál OH-gyökkel (ld. a következő bekezdésben).

Összehasonlítás különböző molekulák OH-reakcióival. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatóit összehasonlítottam az irodalomban található, más szerves molekulák sebességi együttható értékeivel: a 4.4. táblázatban a szobahőmérsékletre vonatkozó adatokat mutatom be. A táblázat utolsó előtti oszlopában az OH + GVL reakcióra vonatkoztatott sebességi együttható viszonyokat adom meg.

Reaktáns (i)	$k_i(298\text{ K})$ $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_i / k_1	$\tau_{\text{OH}}(\text{i})^f$
GVL (1)	$1,17 \cdot 10^{-12}$	1	10 nap
ELA (2) <chem>CH3CH2(O)C(O)CH2CH2C(O)CH3</chem>	$3,43 \cdot 10^{-12}$	2,9	4 nap
Etil-propionát (3) ^a <chem>CH3CH2C(O)OCH2CH3</chem>	$2,14 \cdot 10^{-12}$	1,8	5 nap
CH ₄ (4) ^b	$6,3 \cdot 10^{-15}$	0,005	5 év
C ₂ H ₆ (5) ^b	$2,5 \cdot 10^{-13}$	0,21	46 nap
CH ₃ CH ₂ F (6) ^c	$2,13 \cdot 10^{-13}$	0,18	54 nap
CH ₃ C(O)CH ₃ (7) ^d	$1,73 \cdot 10^{-13}$	0,15	10 hét
CH ₃ C(O)H (8) ^e	$1,69 \cdot 10^{-11}$	12,6	16 óra

4.4. táblázat. Néhány szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatói. A szereplő adatok saját meghatározási eredményeim az OH + GVL (1) és OH + ELA (2) reakcióra, illetve az irodalomból átvett értékek: ^a(Le Calvé 1997); ^b(Sander 2011); ^c(Zügner 2012); ^d(Vasvári 2001); ^e(Dóbbé 1989); ^fa molekulák OH-reakcióira vonatkoztatott légköri élettartama a reaktánsok teljes légköri elkeveredését feltételezve (ld. 5. fejezet).

A 4.4. táblázatban megadott sebességi együtthatókat összehasonlítva látható, hogy több nagyságrend eltérés van a sebességi együtthatókban. A reaktivitásbeli különbségek alapvetően a lehasításra kerülő hidrogénatom szén–hidrogén kötéseinek az erősségét, a disszociációs energiákat tükrözik. A termodinamikai hatások mellett induktív hatások is szerepet játszanak azonban a reaktivitás meghatározásában. Az OH-gyök elektrofil reaktáns, így érthető, hogy az elektronvonzó F-szubsztituens és a karbonil csoport csökkenti a hidrogénlehasítási reakciók sebességi együtthatóját. A kétféle hatás eredményeként a sebességi együtthatók széles tartományban változnak.

A 4.4. táblázatban szereplő acetaldehid körülbelül egy nagyságrenddel gyorsabban reagál, mint az általam vizsgált GVL. Az acetaldehidben a C=O kötéshez kapcsolódó aldehides H-atom kötédisszociációs energiája nagyon kicsi ($DH_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{--H}) \approx 374 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁵, így az acetaldehid az acetonnál két nagyságrenddel gyorsabban reagál hidroxilgyökkel ($DH_{298}^{\circ}(\text{H--CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3) \approx 403 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ehhez képest a nagy C–H kötédisszociációs energiával rendelkező metán három nagyságrenddel lassabban reagál, mint az általam tanulmányozott GVL és ELA ($DH_{298}^{\circ}(\text{H--CH}_3) \approx 439 \text{ kJ mol}^{-1}$). A GVL és ELA molekulában lévő C–H kötések disszociációs energiája nem ismert. A tapasztalt viszonylag nagy sebességi együtthatók utalhatnak arra, hogy a lehasított hidrogénatomok viszonylag kis energiával kötődnek a két molekulában, egyértelmű korreláció nem állapítható meg azonban a gyűrűszerkezetnek és a β -helyzetű karbonil csoportnak a reaktivitást befolyásoló hatása miatt.

⁵ Az ebben a fejezetben szereplő kötédisszociációs energiák a JPL adatbázisban (Sander 2011) található képződési entalpiákból számított kerekített értékek.

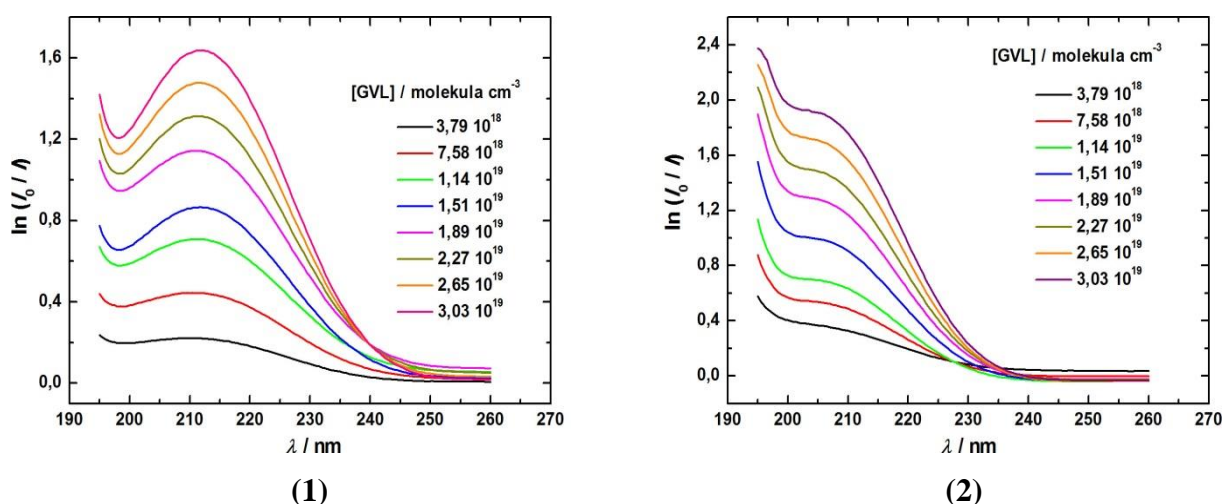
4.4. A γ -valerolakton fotokémiája

A GVL fotokémiája csak nagyon kevésbé ismert. Meglepő, hogy a GVL abszorpciós spektrumát sem közölték, és csupán egyetlen munka foglalkozik a fotobomlás vizsgálatával (Simonaitis 1969).

A fotokémiai vizsgálatok első lépésében felvettem a GVL abszorpciós spektrumát acetonitril és víz oldószerben. Exciplex-lézer fotolízissel 193 és 248 nm hullámhosszon meghatároztam a GVL fotobomlási kvantumhatásfokát a GVL-koncentráció fogyásának mérése alapján, és vizsgáltam a termékek képződését. A fotokémiai vizsgálatok döntő többségét acetonitril oldatban végeztem, a fogyási kvantumhatásfokot gázfázisban is meghatároztam 193 nm hullámhosszon. Az eredmények alapján javaslatot tettem a GVL fotobomlási mechanizmusára.

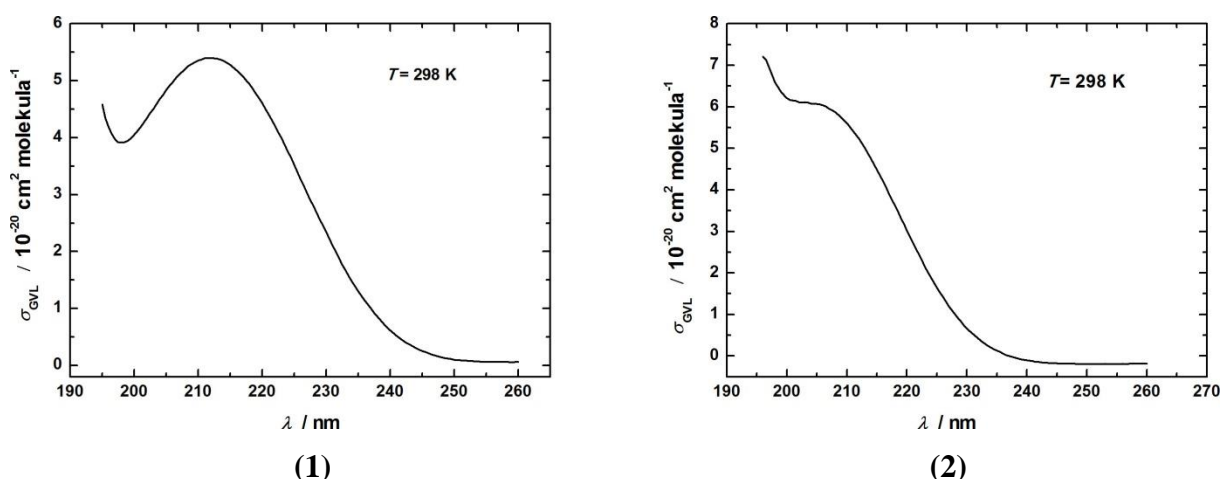
4.4.1. A γ -valerolakton abszorpciós spektruma

A GVL spektruma acetonitril és víz oldószerben. Egy UNICAM UV/VIS spektrofotométerrel megmértem a GVL fényelnyelését 195 és 260 nm között, a kapott abszorbancia görbékét a 4.8. ábrán mutatom be. Látható, hogy a GVL elnyelése a távoli UV tartományba esik, és 260 nm felett már gyakorlatilag nem nyel el. Nagy az elnyelés a fotokémiai kísérletekben használt ArF lézer hullámhosszán (193 nm) és még elegendően nagy a KrF lézer vonalánál (248 nm).



4.8. ábra. Különböző GVL koncentrációknál mért abszorbanciagörbék 195 és 260 nm között acetonitrilben (1) és vízben (2).

A mért abszorbanciák a GVL-koncentráció függvényében ábrázolva egyenest adtak mindkét oldószerben, valamennyi hullámhosszon. Jellemző Lambert-Beer egyeneseket (LB) a Függelék F.11. és F.12. ábráin mutatok be. A mérési pontokra illesztett egyenesek meredekségéből kaptam meg a GVL abszorpciós keresztmetszetét az egyes hullámhosszakon ($\sigma_{\text{GVL}}(\lambda)$). A 4.9. ábrán a meghatározott abszorpciós spektrumok láthatóak acetonitril és víz oldószerben.



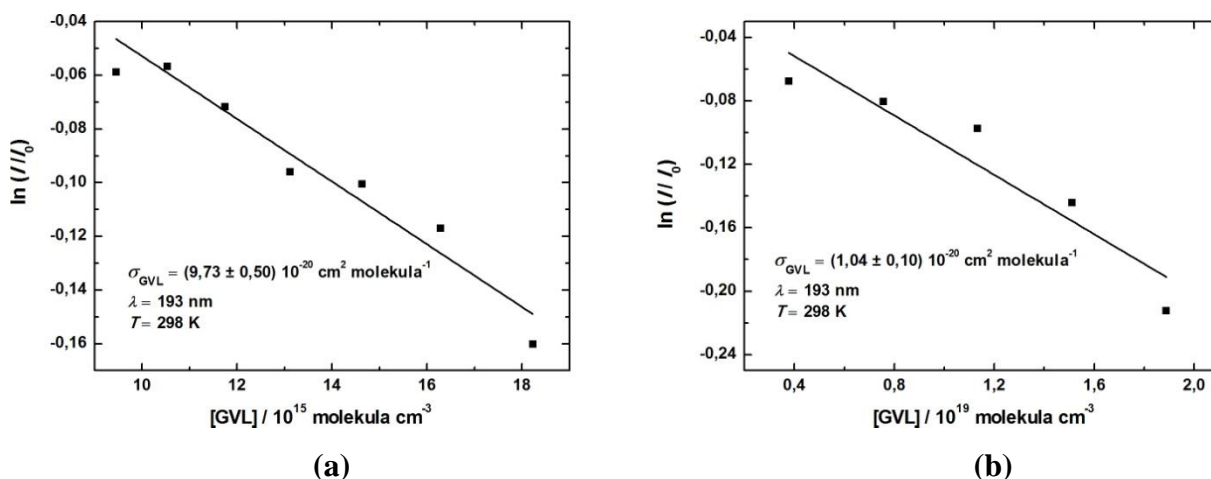
4.9. ábra. A GVL abszorpciós spektruma acetonitril (1) és víz (2) oldószerben.

Mindkét spektrumon megfigyelhető egy széles abszorpciós sáv, amelynek maximuma acetonitrilben 212 nm-nél, míg vízben 203 nm-nél található. Az eltérés a maximumok helyében azzal magyarázható, hogy a víz prótikus oldószer, az acetonitril pedig nem. Protikus oldószerekben az észterkötés karbonil oxigénatomja H-hidat képez, ezzel az n-pálya energiája csökken, a π^* -pálya energiája azonban változatlan marad, így az $n \rightarrow \pi^*$ átmenet helye a spektrumban hipszokróm irányba, a kisebb hullámhosszak felé tolódik el.

A GVL abszorpciós spektrumát korábban nem ismerték. A rokon γ -butirolakton (GBL) molekula fényelnyelése ugyancsak a rövid hullámhosszaknál válik jelentőssé, és egy széles abszorpciós sáv jellemzi ~215 és ~205 nm-es maximummal n-hexán, illetve víz oldószerben (Simonaitis 1969). Tehát, hasonlóan a GVL spektrumához, a GBL elnyelési maximuma is rövidebb hullámhosszak felé tolódik el vizes közegben, feltehetően a létrejövő hidrogénhíd-kötések stabilizáló hatása következtében.

A GVL abszorpciós keresztmetszete 193 nm-en. Sajnálatos módon a rendelkezésemre álló spektrofotométer ~195 nm-nél rövidebb hullámhosszon már nem működik megbízhatóan. Mivel a GVL fotokémiáját 193 nm-en is tanulmányozni akartam, az ehhez szükséges abszorpciós keresztmetszetet magával a lézerrel, mint analizáló fényforrással határoztam meg.

A lézerfény intenzitását erősen lecsökkentve, különböző GVL / acetonitril koncentrációknál megmértem a minták abszorbanciáját (1×1 cm-es Suprasil küvetta, acetonitril összehasonlító minta, jelátlagolás tárolós oszcilloszkóppal); az eredményeket a 4.10. ábra (b) részén mutatom be. A GVL abszorpciós keresztmetszetét gázfázisban is meghatároztam 193 nm-en. A GVL-nek nagyon alacsony a gőznyomása, csak kis koncentrációjú gázminták készíthetők vele, ezért a gázfázisú abszorpciós és fotokémiai vizsgálatokat csak 193 nm-en tudtam elvégezni, ahol kellően nagy fényelnyelést, illetve fotolízis sebességet lehetett elérni. Az abszorpciós keresztmetszet meghatározásánál egy speciális, 120 cm hosszú mérőcellát használtam, és itt is az erősen lecsökkentett intenzitású lézer volt az analízáló fényforrás (3.2.1. szakasz). Hélium puffergázban különböző koncentrációjú GVL mintákat készítettem, és megmértem az abszorbanciájukat. A kapott eredmények Lambert-Beer ábrázolását a 4.10. ábra (a) részén mutatom be.



4.10. ábra. A GVL abszorpciós keresztmetszetének meghatározása ArF lézert használva analízáló fényforrásként. (a) Lambert-Beer ábrázolás gázfázisú mintákkal. (b) Lambert-Beer ábrázolás acetonitril oldószerben. Az egyenes meredeksége arányos az abszorpciós keresztmetszettel.

Összefoglalva, a következő abszorpciós keresztmetszeteket használtam a kvantumhatásfokok kiszámításához:

Acetonitril oldószer:

$$\sigma_{\text{GVL}} (\text{CH}_3\text{CN}, 193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (1,04 \pm 0,10) 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}.$$

$$\sigma_{\text{GVL}} (\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 297 \text{ K}) = (1,42 \pm 0,24) 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}.$$

Gázfázis:

$$\sigma_{\text{GVL}} (\text{g}, 193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (9,73 \pm 0,50) 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}.$$

4.4.2. A GVL fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározása gázfázisban

A GVL gázfázisú fotokémiai vizsgálatát ArF exciplex-lézerrel (193 nm) végeztem, és meghatároztam a fotobomlás kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_3):



Ismert számú és energiájú lézerimpulzussal sugároztam be a különböző összetételű GVL / PCB / He gázelegyeket, és gázkromatográfiaival mértem a GVL koncentrációjának csökkenését (ld. 3.2.2. szakasz).

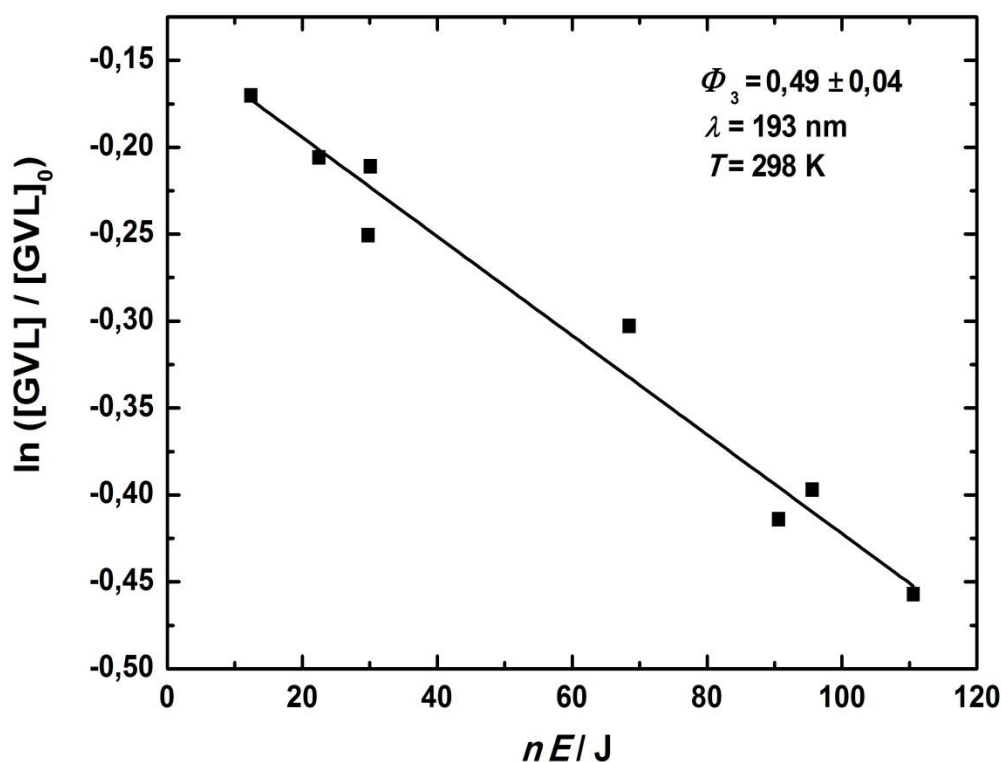
A kísérleti paraméterek a következők voltak: fotolízis hullámhossz, $\lambda = 193$ nm; reakcióhőmérséklet, $T = 298 \pm 3$ K; össznyomás, $p = 850 - 1050$ mbar; a γ -valerolakton kezdeti koncentrációja, $[\text{GVL}]_0 = (2,0 - 2,5) \cdot 10^{16}$ molekula cm^{-3} ; lézerenergia impulzusonként, $E = 8 - 80$ mJ cm^{-2} .

A kísérleti eredmények kiértékelését, a kvantumhasznosítási tényező meghatározását a Csoportunkban korábban kidolgozott eljárás szerint (Kovács 2006), (Nádasdi 2010) a (4.17.) képlet alkalmazásával végeztem. A képlet alapja magának a kvantumhatásfoknak a definíciója, vagyis hogy az elnyelt fotonok mekkora hányada okoz fotobomlást, másszóval hogy a kvantumhatásfok a fotobomlás sebességének és a fényelnyelés sebességének a hányadosa. Az összefüggés megadásánál figyelembe kellett venni, hogy a besugárzáshoz impulzuslézert használunk, az analízist gázkromatográfiai elemzésekkel végezzük, az energia mérése a reaktor ablaka előtt történik, és hogy technikai okok miatt nem lehet a teljes reaktortérfogatot besugározni. Kihasználva továbbá, hogy a fényelnyelés kismértékű ($\sim 2\%$), a következő összefüggés adható meg (részletes levezetését a Függelék F.2. fejezete tartalmazza):

$$\Phi_3 = \frac{\ln\left(\frac{[\text{GVL}]_n}{[\text{GVL}]_0}\right)}{n \cdot E} \cdot \frac{V \cdot E_{\text{foton}}}{\sigma_{\text{GVL}} \cdot \ell \cdot f_{\text{ablak}}} \quad (4.17.)$$

ahol Φ_3 a GVL fotobomlási kvantumhatásfoka, $[\text{GVL}]_0$ és $[\text{GVL}]_n$ a fotolízis előtti és utáni GVL koncentráció [molekula cm^{-3}], n a lézer lövésszám, E egy lézerlövés energiája [mJ lézerimpulzus $^{-1}$], V a fotolizáló reaktor térfogata ($V = 120,6$ cm^3), $E_{\text{foton}}(\lambda)$ egy foton energiája ($E_{\text{foton}}(193 \text{ nm}) = 1,03 \cdot 10^{-18}$ mJ), σ_{GVL} a GVL abszorpciós keresztmetszete, ($\sigma_{\text{GVL}}(\text{g}, 193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (9,73 \pm 0,50) \cdot 10^{-20}$ cm^2 molekula $^{-1}$), ℓ a reaktor optikai úthossza ($\ell = 11,6$ cm), és $f_{\text{ablak}}(\lambda)$ a reaktor ablakának fényáteresztési tényezője ($f_{\text{ablak}}(193 \text{ nm}) = 0,64$).

A 4.11. ábrán a (4.17.) összefüggésnek megfelelően mutatom be a kísérleti eredményeket: az x-tengelyen a fotolizáló reaktor előtt mért impulzusenergia és a lövésszám szorzatát (nE), az y-tengelyen a besugárzás utáni és előtti GVL-koncentráció hányadosának logaritmusát ábrázoltam ($\ln ([\text{GVL}] / [\text{GVL}]_0)$). A kísérleti pontokra egyenes illeszthető, amelynek meredeksége arányos a kvantumhatásfokkal. Az arányossági tényező ismert állandókat, illetve az általam független mérésekkel meghatározott abszorpciós keresztmetszetet és ablakáteresztési tényezőt tartalmazza.



4.11. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt lézerenergia függvényében gázfázisú minták vizsgálatakor.

A gázfázisú vizsgálatokban Φ_3 (g, 193 nm, 298 K) = (0,49 ± 0,04) kvantumhasznosítási tényezőt kaptam eredményül, ami azt jelenti, hogy az elnyelt fotonok kb. 50%-a okoz fotobomlást, a maradék 50% valamilyen más hatást fejt ki. A tapasztalt 1-nél kisebb kvantumhatásfok magyarázatára a GVL fotobomlási mechanizmusának tárgyalásakor térek ki (ld. a 4.4.4. szakaszban).

4.4.3. A GVL fotokémiája acetonitril oldatban

A GVL oldatfázisú fotokémiai vizsgálatát 193 és 248 nm hullámhosszon végeztem el. Megadtam a GVL fotobomlási (fogyási) kvantumhatásfokát és meghatároztam a fotolízis főbb termékeit.

4.4.3.1. Analitikai vizsgálatok

A GVL fotolízisekor gáz- és folyadék-halmazállapotú termékek egyaránt keletkeztek. A nagyobb molekulásúlyú anyagok nagyrészt az acetonitril-oldatban maradtak, míg az illékonyabb termékek kikerültek a gáztérbe. Ennek megfelelően a fotolízistermékek analízisét az acetonitril oldatból és a gáztérben is elvégeztem.

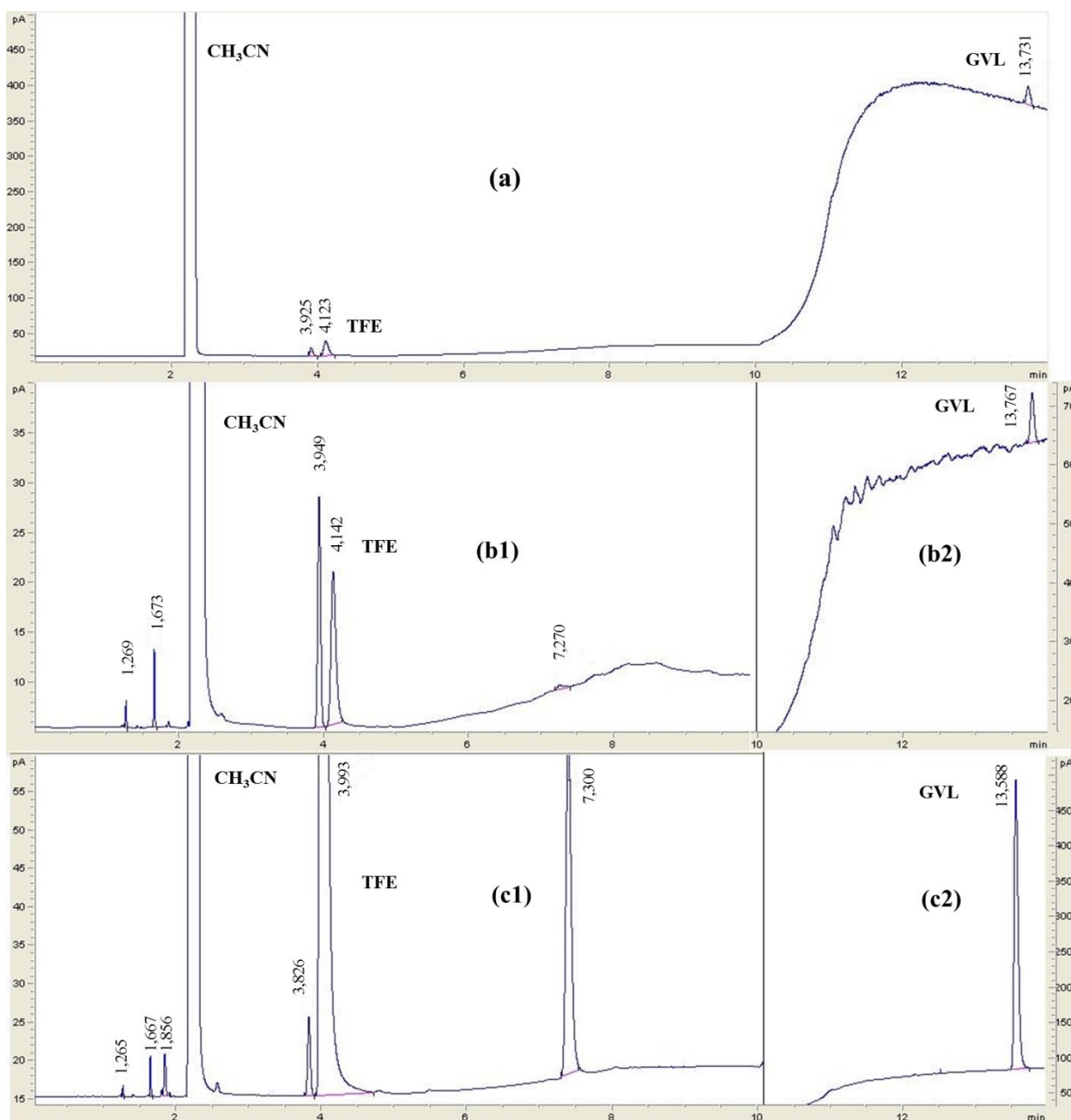
Minőségi azonosítás folyadékfázisban. A 248 nm-es kísérletekhez törzsoldatot készítettem úgy, hogy 1 ml GVL-t, valamint 3 ml TFE-t (2,2,2-trifluor-etanol) 100 ml-re egészítettem ki acetonitrillel. A TFE egy gázkromatográfiás belső standard, amely nem nyel el a fotolízisek hullámhosszán, és kémiaiilag is inert. Az elkészített oldat a GVL-re nézve 0,1 mol dm⁻³, míg a TFE-re nézve 0,4 mol dm⁻³ koncentrációjú volt. A 193 nm-es méréseket a GVL jóval nagyobb fényelnyelése miatt mintegy 50-szer hígabb oldatokkal végeztem. Néhány kísérletben GVL-mintákat oldószer nélkül sugároztam be a kis rétegvastagságú 'A' küvettában (ld. a 3.2.2. szakaszban), ezeket az eredményeket azonban csak kvalitatív azonosításokra tudtam használni a szekunder reakciókban keletkező, erősen fényelnyelő anyagok zavaró hatása miatt.

A termékek azonosításkor először tájékozódó gázkromatográfiás analíziseket végeztem, amelyben összehasonlítottam a kiindulási és a fotolizált minták kromatogramjait (Restek QS-Bond oszlop, FID detektálás, hőmérsékletprogramozásos analízis – ld. 3.2.2. szakasz). Tipikus kromatogramokat a 4.12. ábrán mutatok be, és a megfigyelt GC csúcsok retenciós időit a 4.5. táblázatban foglaltam össze.

Csúcsok	Retenciók idői / perc			
	100% GVL		Acetonitril oldat	
	193 nm	248 nm	193 nm	248 nm
1.	1,67	7,30	1,67	7,30
2.	1,27	1,27	1,27	1,27
3.	1,82	1,67	1,82	1,67
4.	1,86	1,82	1,86	1,82
5.	7,30	1,86	7,27	1,86
6.	12,50	12,50		

4.5. táblázat. A GVL fotolízisekor a folyadékfázisban talált termékek retenciók idői (Restek QS-Bond oszlopon); első helyen a fő termékek retenciói szerepelnek.

A 193 nm-es lézerfényvel végzett fotolíziseknél már kisebb becsatolt energiáknál is eluálódik egy vegyület $T_R = 1,67$ perc retenciók idővel, a konverzió növekedtével pedig $T_R = 1,8$ - és $7,3$ percnél is megjelennek további csúcsok. A 4.12. ábra alsó részén szereplő, a 248 nm fotolízis során kapott elegy kromatogramján ugyanezek a termékek láthatók, itt azonban a $7,3$ percnél jelentkező anyag a főtermék. Az analízisek megismétlésével azt tapasztaltam, hogy az $1,2$ és $1,8$ perces csúcs területe csökkent, amiből arra következtettem, hogy ezek gázhalmazállapotú, vagy nagy illékonyosságú termékek, amelyek fokozatosan kikerülnek az oldatból a gáztérbe.

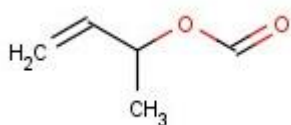


4.12. ábra. Tipikus kromatogramok: (a) kiindulási GVL / TFE / acetonitril elegy; (b1, b2) 193 nm lézertífénnyel fotolizált minta; (c1, c2) 248 nm lézertífénnyel fotolizált minta. A (b2) és (c2) kromatogram-részt külön ábrázoltam, mivel a hőmérsékleti program miatt 10 perc után jelentősen megnőtt az alapvonal, (Restek QS-Bond oszlop, FID detektálás).

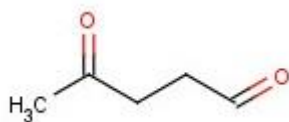
Amint azt korábban említettem, egyetlen irodalmi hivatkozást találtam, amelyben különböző metilszubsztituált laktonok, köztük a GVL fotolízisét vizsgálták (Simonaitis 1969). Ez a dolgozat jelentette a kiindulópontot a termékek azonosításához. A hivatkozott szerzők a következő termékeket azonosították a GVL 238,0 és 253,7 nm hullámhosszon végzett

fotolízise során: but-3-én-2-il-formiát⁶, metil-ciklopropán, levulinaldehid⁷ (feltételezett termék) és etilén. A javasolt termékek közül minden kereskedelmi forgalomban kapható vegyületről készítettem kromatogramot. Ugyancsak felvettem néhány más, a GVL molekulából egy feltételezett mechanizmus alapján levezethető fotobomlási termék kromatogramját is. Sajnos kereskedelmi forgalomban nem kapható a but-3-én-2-il-formiát (BF) és a levulinaldehid, ezért ezt a két vegyületet szerveskémiai szintézissel állítottam elő (3.4. szakasz). A termékek azonosításához a 3.2.2. szakaszban részletesen bemutatott analitikai módszereket használtam. A 4.6. táblázatban összefoglaltam a folyadékfázisú mintákban azonosított termékeket és az alkalmazott analitikai módszereket.

6



7



100% GVL		Acetonitril oldat	
193 nm	248 nm	193 nm	248 nm
Acetaldehid ^{a,c}	But-3-én-2-il-formiát ^{b,c}	Acetaldehid ^{a,c}	But-3-én-2-il-formiát ^{b,c}
Etilén ^a	Acetaldehid ^{a,c}	Etilén ^a	Acetaldehid ^{a,c}
But-3-én-2-il-formiát ^{b,c}	Transz-2-butén ^a	But-3-én-2-il-formiát ^{b,c}	Transz-2-butén ^a
Transz-2-butén ^a	Etilén ^a	Transz-2-butén ^a	Etilén ^a
Cisz-2-butén ^a	Cisz-2-butén ^a	Cisz-2-butén ^a	Cisz-2-butén ^a
Levulinaldehid ^{b,c}	Levulinaldehid ^{b,c}		

4.6. táblázat. A GVL folyadékfázisban azonosított fotolízistermékei; a termékek sorrendje közelítőleg megfelel a csúcsterület-százalékoknak, vagyis első helyen a fő termékek szerepelnek. Felső indexekkel az azonosítás módját jelöltem: ^aaz Agilent 7890A típusú kromatográf Restek QS-Bond oszlopán végzett azonosítás kereskedelmi forgalomban kapható referenciaanyaggal; ^bugyanezen oszlopon, szintézissel előállított anyaggal történő azonosítás; ^cShimadzu GC-MS készüléken, tömegspektrum alapján végzett azonosítás.

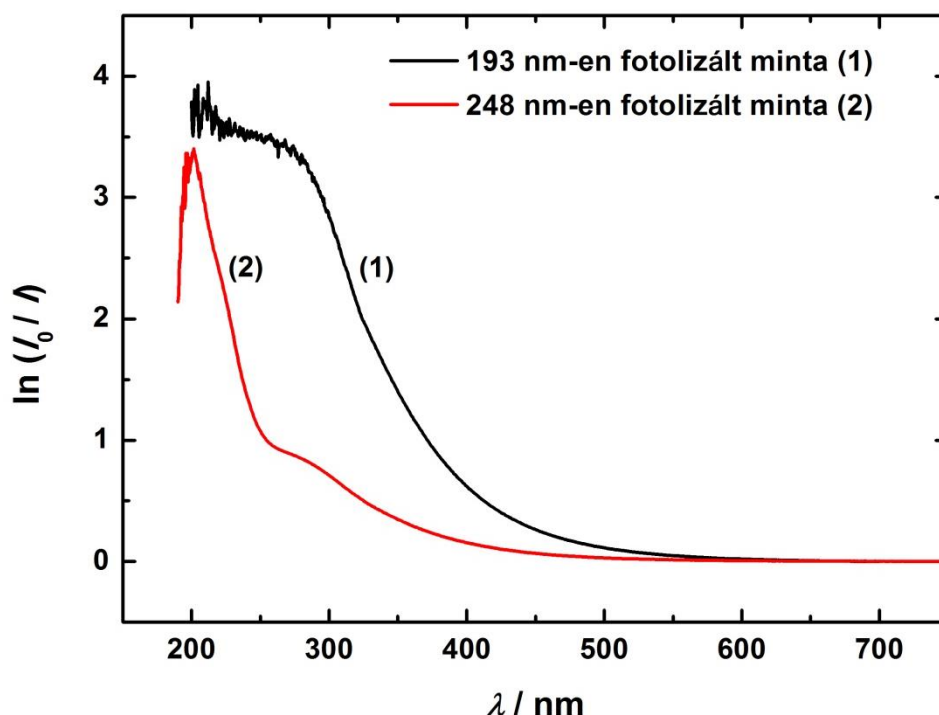
Mennyiségi meghatározás. A GVL fogyását és a főbb fotolízis-termékek keletkezését kvantitatív gázkromatográfiás elemzésekkel határoztam meg a fotolizált acetonitril mintákban. A meghatározás alapját a belső standard módszer szolgáltatta. Inert belső standard (2,2,2-trifluor-etanol, TFE) jelenlétében végeztem a besugárzásokat, és a GC analízisekben kapott csúcsterületeket a standard csúcsterületére vonatkoztattam. Így ki tudtam küszöbölni az adagolásból és egyéb mérési bizonytalanságokból adódó hibák jelentős részét, mivel arányokat vettem figyelembe abszolút értékek helyett.

A csúcsterület-viszonyok és a koncentráció-viszonyok közt lévő kapcsolat, az érzékenységi faktorok meghatározása céljából kalibrációkat végeztem. Különböző összetételű mintákat készítettem, és ezek GC-analízisével megállapítottam a csúcsterület-viszonyokat. A GVL kalibrációját a Függelék F.13. ábráján mutatom be. A kapott egyenes meredeksége adja a GVL-nek a TFE-re vonatkoztatott érzékenységi faktorát, amellyel kiszámítható a GVL aktuális koncentrációja a fotolizált mintákban.

Az etilén, illetve a butének kvantitatív meghatározásánál problémát okoz, hogy mennyiségük megoszlik a gáz- és az oldatfázis között. Ezért ezekre az anyagokra nem tudtam kalibrációt készíteni, eredményként csúcsterület arányokat adok meg a továbbiakban.

A but-3-én-2-il-formiát (BF) mennyiségi meghatározásánál egy újabb, más jellegű probléma lépett fel. A vegyületet szintetizálnom kellett, a termék azonban nem volt kromatográfiás tisztaságú, így pontos összetételű oldatot nem tudtam készíteni belőle. Ezért kerestem egy olyan molekulát, ami funkciós csoportban és geometriai szerkezetben kellően hasonlít a but-3-én-2-il-formiáthoz (BF). Erre a célra a n-butil-formiátot (NBF) választottam, amely kereskedelmi forgalomban kapható, és szerkezetét tekintve jól közelíti az általam meghatározni kívánt BF molekula szerkezetét. Így az úgynevezett effektív szénatomszámuk (ECN), azaz a GC érzékenységi faktoruk azonosnak vehető (Sternberg 1962). A GVL-hez hasonlóan készítettem egy NBF-TFE kalibrációt, amit a Függelék F.14. ábráján mutatok be.

Spektrofotometriás vizsgálatok. Több ezer lézerimpulzussal sugároztam be GVL / TFE / acetonitril elegyeket 193 nm és 248 nm hullámhosszon, és mértem a minták abszorpciáját. A méréseket egy UNICAM 500 automata spektrofotométerrel végeztem. A kapott eredményeket az 4.13. ábrán mutatom be.



4.13. ábra. A fotolizált GVL minták abszorpciós spektruma 200 és 700 nm között, acetonitril oldatban.

A 193 nm-es besugárzás hatására keletkezett oldat vizsgálatakor egy nagyon széles, jellemző szerkezet nélküli spektrumot kaptam, amelynek egyik lehetséges magyarázata az, hogy aldol-kondenzáció játszódott le a fotolizált elegyben, és nem egyszerűen csak valamilyen karbonil vegyület, (pl. acetaldehid) keletkezett. A 248-en fotolizált minta spektrumában már valamivel keskenyebb az elnyelési sáv, és egy kisebb váll is látható 280 nm körül, ahol a karbonil molekuláknak van jelentős elnyelése. Mindkét spektrumban egyértelműen látszik, hogy a minták elnyelése átnyúlik a látható tartományba, ami összhangban van a minták hosszabb idejű besugárzása után tapasztalt sárga színével. Külön is felvettem a TFE elnyelési spektrumát, ami azt mutatta, hogy a TFE nem nyeli el a fényt a 195 – 720 nm tartományban, és mivel kémiaiilag sem reagál, jól használható GC belső standardként a fotolízisekben.

A gázfázis összetételének vizsgálata. Az alkalmazott „B2” küvetta kiképzése (3.6. ábra) lehetővé tette a mintavételezést a fotolizált folyadékminták gázteréből is. A gázfázis összetételét GC-MS és GC-TCD-FID készülékkel, Shincarbon és HP-Plot-U kvarckapilláris oszlopon vizsgáltam (3.2.2. szakasz).

A tömegspektrométer detektált acetilént, etilént, etánt, és ezek mellett szén-monoxidot és szén-dioxidot is. A GC-TCD-FID készülék hővezetőképesség-mérő detektorával etilént, szén-monoxidot és szén-dioxidot észleltem, a lángionizációs detektor kromatogramja alapján pedig metán, etán, propilén, metanol keletkezett a fotolízisben, és látható volt az oldatfázisból kimutatott etilén, acetaldehid és transz-2-butén csúcsa is. A 4.4. táblázatban bemutatom a gázfázis százalékos összetételét ~700 J becsatolt energia (~10% GVL konverzió) után. Az összetételt a kromatogramok csúcsterület-százalékai alapján becsültem úgy, hogy a TCD jelében megjelenő etilén/CO/CO₂ aránnyal a FID jel csúcsai közé beszámoltam az etilénhez képest ilyen arányban a szén-monoxidot és a szén-dioxidot, és így újraszámoltam az összetételt. A pontosabb becsléshez laborlevegőt is injektáltam, és az így kapott csúcsterületeket kivontam pl. a szén-dioxid csúcsterületéből.

A 4.7. táblázatban bemutatom a gázfázis százalékos összetételét. Jól látható, hogy a szén-monoxid mellett az etilén a legjelentősebb termék a fotolizált minta gázterében, de 248 nm-en jóval kisebb százalékban van jelen, a CO és a CO₂ képződése viszont jelentősebb.

Termékek	Csúcsterület / %	
	193 nm	248 nm
Metán	0,4	2
Acetilén	0,3	–
Etilén	36	12
Etán	0,4	0,2
Propilén	0,6	0,2
Metanol	1	1
Acetaldehid	0,3	0,1
Transz-2-butén	5	1,5
CO	53	75
CO ₂	3	8

4.7. táblázat. A GVL acetonitril oldatban végzett fotolízisekor a gáztérben azonosított termékek. A kevészámú analízis és az érzékenységi faktorok bizonytalansága miatt a %-os összetétel csak közelítőnek tekinthető.

4.4.3.2. A fotobomlási kvantumhatásfok meghatározása

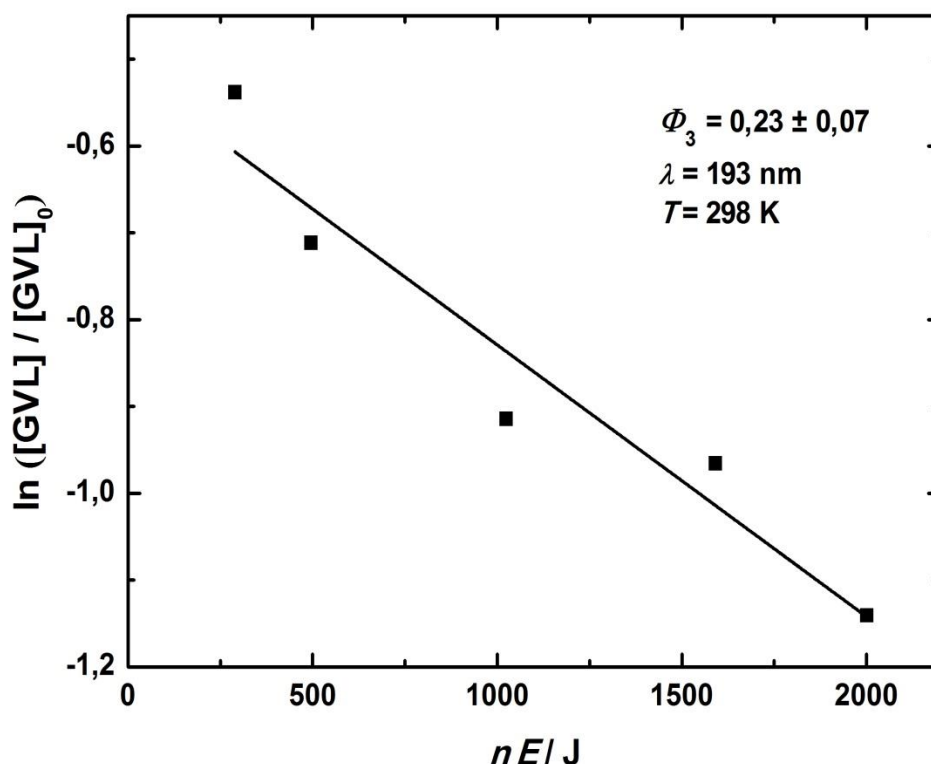
A GVL fotobomlási kvantumhatásfokát acetonitril oldatban, 193- és 248 nm-es exciplex-lézerrel, szobahőmérsékleten, két lényegesen eltérő GVL koncentrációnál határoztam meg. A meghatározás hasonló módon történt, mint a gázfázisú méréseknél (4.4.2. szakasz), és az ott ismertetett összefüggést alkalmaztam ((4.17.) egyenlet). Ábrázoltam a fotolízis előtti és utáni GVL koncentráció hányadosának logaritmusát a becsatolt energia függvényében: a pontokra illesztett egyenes arányos a kvantumhatásfokkal.

A kísérleti paraméterek a következők voltak: fotolízis hullámhossz, $\lambda = 193$ és 248 nm; reakcióhőmérséklet, $T = 298 \pm 2$ K; a γ -valerolakton koncentrációja, híg törzsoldat: $[GVL]_0 = 1,4 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3} , tömény törzsoldat: $[GVL]_0 = 6,0 \cdot 10^{19}$ molekula cm^{-3} ; lézer-energia impulzusonként, $E = 15 - 40$ mJ cm^{-2} ; fotolizált oldattérfogat, $V = 3$ cm^3 ; optikai úthossz, $\ell = 1$ cm; ablakáteresztési tényezők (acetonitril oldószerre vonatkozóan), f_{ablak} (193 nm) = 0,409 és f_{ablak} (248 nm) = 0,894. Az 1 cm-es küvettában a fényelnyelés a következő

volt: 193 nm: 1% és 45%, illetve 248 nm: 0,2% és 10% a két GVL koncentrációnak megfelelően.

193 nm hullámhosszon a nagy GVL koncentrációjú minta fényelnyelése nagyon nagy volt, és erősen nőtt már nagyon rövid ideig tartó besugárzás hatására is, ezért ezzel az eleggyel nem tudtam meghatározni a kvantumhatásfokot.

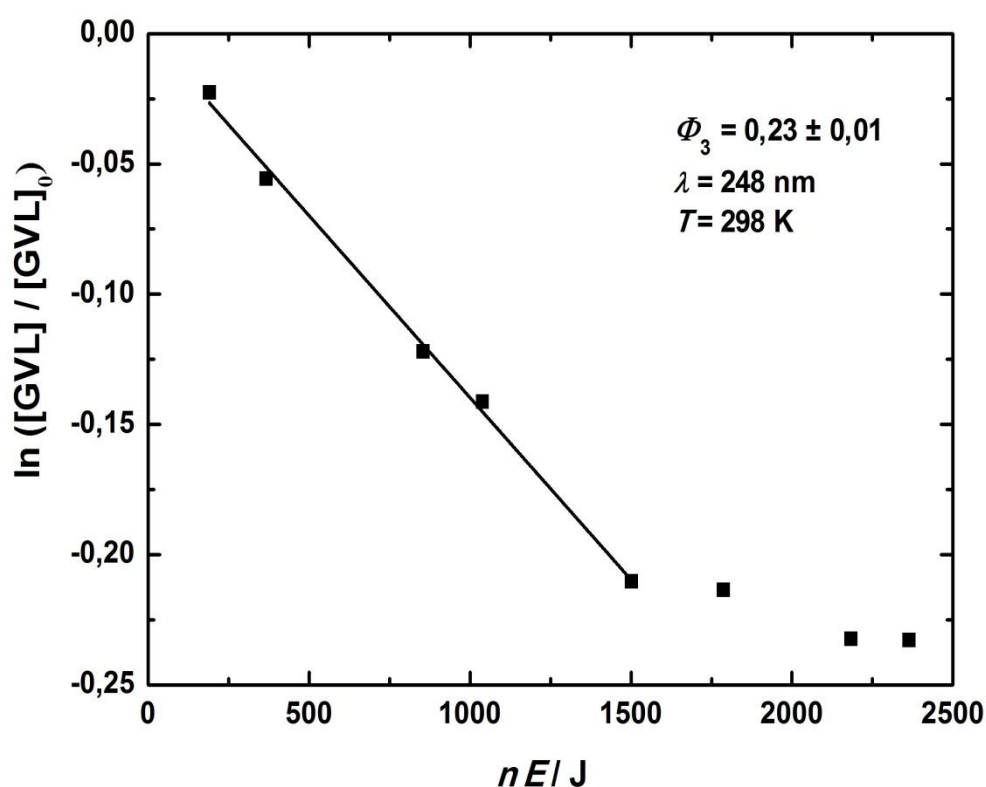
A 4.14. ábrán a 193 nm-en, kis GVL koncentrációjú oldattal kapott eredményeket mutatom be. A kísérleti pontokra nagy szórással, de egyenes illeszthető. A nagy szórás az ArF-lézer viszonylag rossz stabilitásával magyarázható. Az egyenes meredekségéből a Φ_3 (CH_3CN , 193 nm, 298 K) = $(0,23 \pm 0,07)$ kvantumhasznosítási tényezőt határoztam meg.



4.14. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt lézerenergia függvényében „híg” oldatban, 193 nm-en ($[GVL]_0 = 1,4 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3}).

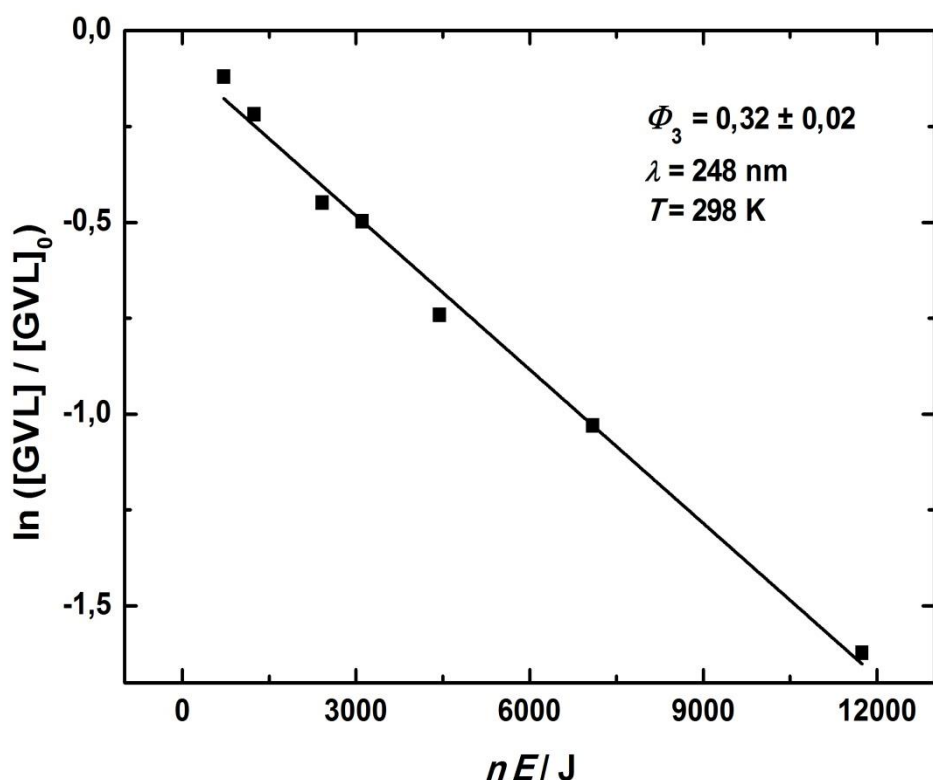
248 nm hullámhosszon mindkét GVL-oldattal végeztem kísérleteket. A nagyobb GVL-koncentrációjú oldat kísérleti eredményei a 4.15. ábrán láthatóak. A kezdeti 5 mérési pontra jól illeszthető olyan egyenes, amelynek tengelymetszete nulla. A nagyobb becsatolt energiákhoz tartozó eredmények azonban a fogyás sebességének csökkenését mutatják. A

sebességcsökkenés egyik lehetséges magyarázata az, hogy nagy konverzióknál olyan termékek halmozódnak fel, amelyek erősen fényelnyelők, és belső szűrőhatásuk által csökkentik a reakcióelegybe bejutó fotonok számát (ld. a 4.4.3.1. szakaszban is). A fogyási görbe csökkenő meredekségének oka lehet továbbá a termékeknek a GVL-molekula elektrongerjesztett állapotát kioltó hatása. Ilyen kioltó hatást tapasztalt Simonaitis és Pitts a γ -butirolakton (GBL) fotolízisének vizsgálatakor (Simonaitis 1969). A 4.15. ábra első öt pontjára illesztett egyenes meredekségéből határoztam meg a kvantumhatásfokot, ami Φ_3 (CH_3CN , 248 nm, 298 K) = $(0,23 \pm 0,01)$.



4.15. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt lézereenergia függvényében „tömény” oldatban, 248 nm-en, acetonitril oldatban ($[GVL]_0 = 6,0 \cdot 10^{19}$ molekula cm^{-3}).

A kis GVL-koncentrációjú oldattal 248 nm hullámhosszon kapott mérési eredményeket a 4.16. ábrán mutatom be. Jól látható, hogy a GVL fogyása híg oldatban még 10 kJ becsatolt energiánál is lineárisnak tekinthető, míg a tömény oldat kb. 1600 J becsatolt energia után telítésbe hajlik.



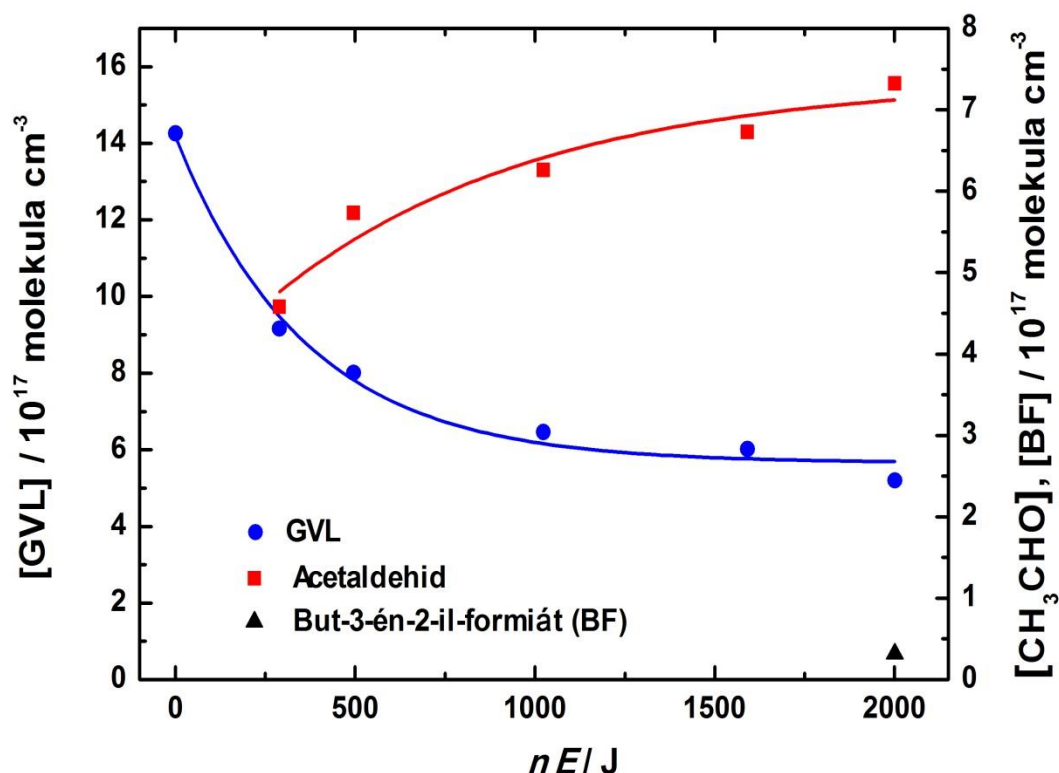
4.16. ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsatolt lézereenergia függvényében „híg” oldatban, 248 nm-en, acetonitril oldószerben ($[GVL]_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ molekula cm}^{-3}$).

Összehasonlítva a „híg” és „tömény” oldattal 248 nm-en kapott eredményeket megállapítható, hogy bár mindkét illesztett egyenes tengelymetszete nulla, meredekségük jelentősen eltér (4.15. és 4.16. ábra). A kis GVL koncentrációjú oldatban a fogyás nagyobb mértékű, ami valószínűleg azt is jelenti, hogy nagy koncentrációnál már néhány száz J becsatolt energia után lassul a bomlás. Ennek legvalószínűbb oka a korábban már említett belső szűrőhatás lehet. Ezért a GVL fotobomlási kvantumhatásfokára a kis koncentrációnál meghatározott értéket javaslom, ami $\Phi_3 = (\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (0,32 \pm 0,02)$.

4.4.3.3. A termékképződés kinetikájának vizsgálata

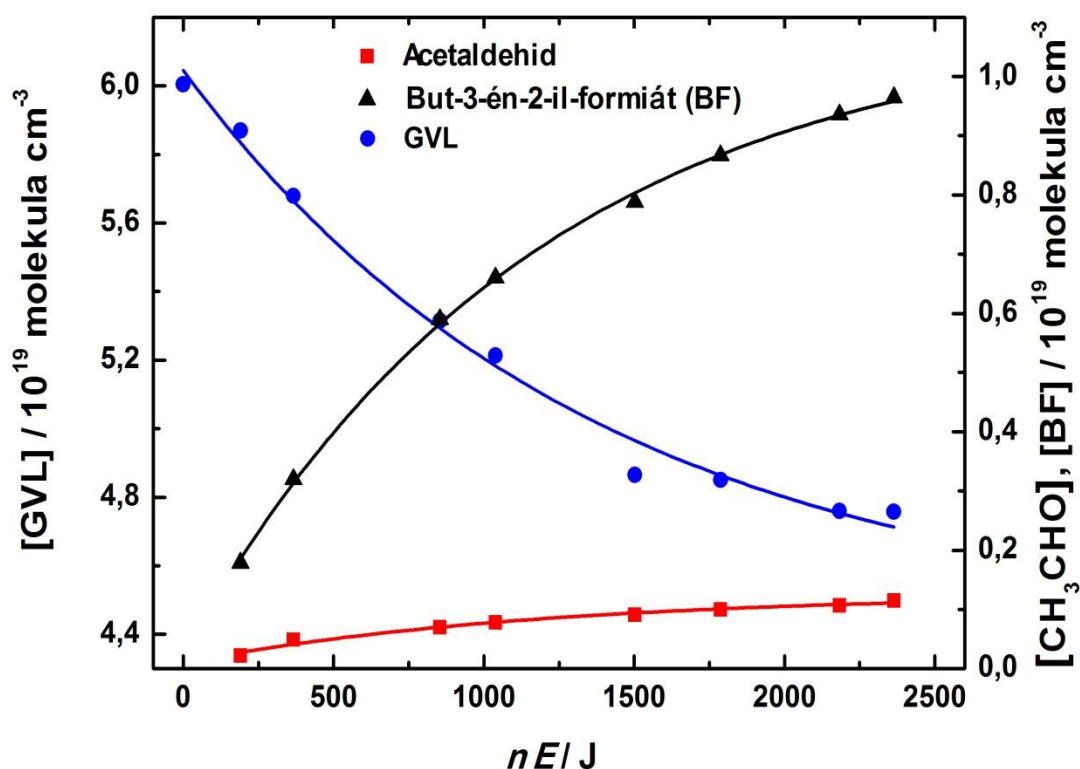
A 193 nm-en végzett fotolízis kísérletekben a következő termékeket azonosítottam az acetonitril oldatban (4.6. táblázat): acetaldehid, etilén, cisz-2-butén, transz-2-butén, levulinaldehid és but-3-én-2-il-formiát (BF). A levulinaldehid terméket csak a 100%-os GVL minta fotolízisekor találtam. Az etilén és a butének mennyiségét az oldatfázisban végzett

analízisekből az egész fotobomlásra vonatkozóan nem tudtam meghatározni, mivel ezek a termékek megoszlottak a gáz- és folyadékfázis között, és a gázminták kvantitatív elemzését még nem sikerült megoldanom. Ezért csak az acetaldehid és a but-3-én-2-il-formiát (BF) keletkezését határoztam meg a folyadékminták GC elemzésével. A 4.17. ábrán a termékek koncentráció-változása látható a becsatolt energia függvényében, összehasonlításul a GVL fogyását is bemutatom. Csak a kis GVL-koncentrációjú eleggyel tudtam mennyiségi meghatározásokat végezni 193 nm-en a GVL nagy fényelnyelése miatt. A fő termék az acetaldehid, ami pl. 36% GVL konverzióánál $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 4,6 \cdot 10^{17}$ molekula cm^{-3} koncentrációban keletkezik, míg a BF termék csak a fotolízis végén, 64% konverzióánál válik mérhetővé ($[\text{BF}] = 3,2 \cdot 10^{16}$ molekula cm^{-3}). A 4.17. ábra kinetikai görbéi (hasonlóan a 4.18. – 4.19. ábra görbéihez) a már említett telítésbe hajló lefutást mutatják a reakció előrehaladtával. Az acetaldehid-görbe nem nullából indul, amelynek a pontos okát nem ismerem. Ezért, és a 193 nm-es kísérletek egyéb bizonytalanságai miatt nem tudtam megadni az acetaldehid termékképződési kvantumhatásfokát ezen a hullámhosszon.



4.17. ábra. A 193 nm-es lézerfotolízisben keletkező termékek és a GVL koncentrációja a becsatolt energia függvényében ($[\text{GVL}]_0 = 1,4 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3}). Az adatokhoz illeszkedő görbéknek nincs fizikai jelentése, csak a szemléltetést szolgálják.

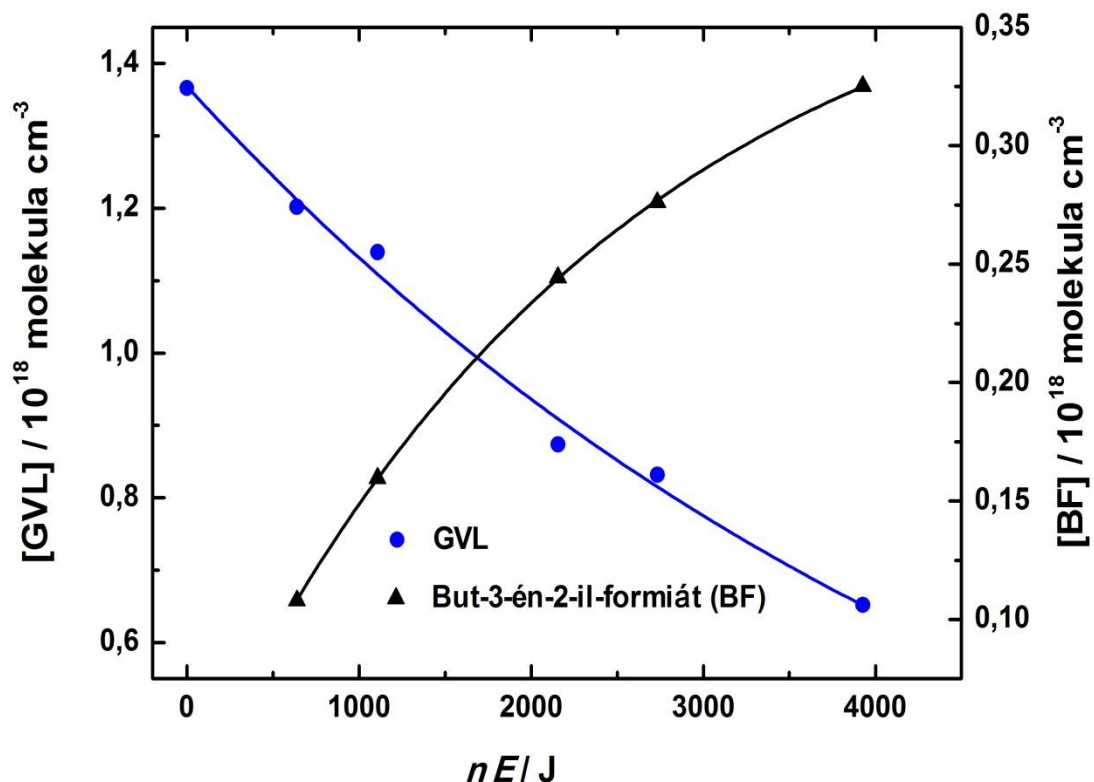
A 248 nm-en végzett fotolízis kísérletekben ugyanazon termékeket találtam, mint 193 nm-en, itt azonban a but-3-én-2-il-formiát (BF) a főtermék, és jóval kevesebb acetaldehid keletkezik. „Tömény” és „híg” GVL oldatokkal is végeztem méréseket. A 4.18. ábrán a $[GVL]_0 = 6,0 \cdot 10^{19}$ molekula cm^{-3} „tömény” eleggyel kapott kinetikai görbéket mutatom be. A 4.18. ábra görbéi alapján megállapítható például, hogy 19% GVL konverziónál $8,7 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3} koncentrációval BF-termék és $9,0 \cdot 10^{17}$ molekula cm^{-3} koncentrációval CH_3CHO keletkezik, és a növekvő reakcióidővel csökken a GVL fogyásának és a termékek keletkezésének a sebessége. Ez a tapasztalat azt jelzi, hogy a primer fotokémiai folyamatokról csak a görbék kezdeti szakaszai alapján kaphatunk információt.



4.18. ábra. A 248 nm-es fotolízisben keletkező termékek és a GVL koncentrációja a becsatolt energia függvényében ($[GVL]_0 = 6,0 \cdot 10^{19}$ molekula cm^{-3}). Az adatokhoz illeszkedő görbéknek nincs fizikai jelentése, csak a szemléltetést szolgálják.

A 4.19. ábrán a híg törzsoldattal 248 nm-en kapott eredményeket mutatom be: az ábrán a szokásos módon, a koncentrációkat a becsatolt energia függvényében ábrázoltam. Az ezzel az oldattal végzett fotolízis kísérletekben az acetaldehid már a mérhetőségi határ alatt

volt, és például 20% GVL konverziójánál $1,6 \cdot 10^{17}$ molekula cm^{-3} koncentrációval keletkezett but-3-én-2-il-formiát.



4.19. ábra. A 248 nm-es fotolízisekben keletkező termékek és a GVL koncentrációja a becsatolt energia függvényében ($[\text{GVL}]_0 = 1,4 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3}). Az adatokhoz illeszkedő görbéknek nincs fizikai jelentése, csak a szemléltetést szolgálják.

4.4.3.4. Termékképződési kvantumhatásfokok 248 nm-en

A but-3-én-2-il-formiát és az acetaldehid kvantumhatásfokát ($\Phi_{\text{FT}} = \Phi_{3a}$, ill. Φ_{3b}) a 4.18 és 4.19. ábrán bemutatott kinetikai eredmények elemzésével a következő összefüggés alapján becsültem meg:

$$\Phi_{\text{FT}} = \frac{[\text{FT}]}{n \cdot E} \cdot \frac{E_{\text{foton}}(248 \text{ nm}) \cdot V}{[\text{GVL}]_0 \cdot \sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}) \cdot \ell \cdot f_{\text{ablak}}(248 \text{ nm})} \quad (4.18.)$$

ahol FT a megfelelő fotolízis termék, but-3-én-2-il-formiát (BF), ill. acetaldehid, és a többi tényező jelentése hasonló az (4.17.) képletnél megadotthoz, azaz n a lézerimpulzusok száma, E egy lézerimpulzus energiája, V a fotolizáló küvetta térfogata, $E_{\text{foton}}(248 \text{ nm})$ egy foton

energiája, σ_{GVL} (CH_3CN , 248 nm, 298 K) a GVL abszorpciós keresztmetszete, ℓ a kűvetta optikai úthossza és f_{ablak} (248 nm) a kűvetta ablakának fényáteresztési tényezője.

A (4.18.) egyenlet megadása a termékképződési kvantumhatásfok definícióján alapszik, figyelembe véve, hogy a besugárzás impulzuszéssel történt, és a fényelnyelés kismértékű volt; az egyenlet rövid levezetését a Függelék F.3. fejezetében mutatom be. A levezetésnél nem tudtam figyelembe venni, hogy a fotolízisekben erősen fényelnyelő és/vagy kioltó hatású termékek keletkeznek. Így a (4.18.) egyenletben az $[FT] - n E$ görbék kezdeti meredekségével számoltam. A mérési pontokra exponenciális függvényt illesztettem és ennek deriváltját vettem az $n E = 0$ pontban.

A következő kvantumhasznosítási tényezőket határoztam meg acetonnitril oldatban 248 nm hullámhosszon ($T = 298 \text{ K}$):

$$\begin{aligned}\Phi_{3a} &= 0,30 \pm 0,01, \Phi_{3b} = 0,04 \pm 0,01 \quad ([\text{GVL}]_0 = 6,0 \cdot 10^{19} \text{ molekula cm}^{-3}) \\ \Phi_{3a} &= 0,25 \pm 0,03 \quad ([\text{GVL}]_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ molekula cm}^{-3})\end{aligned}$$

A két GVL koncentrációnál kapott butén-formiát kvantumhasznosítási tényezők jól egyeznek egymással, ezért az átlagukat javaslom végeredménynek: $\Phi_{3a} = 0,28 \pm 0,02$.

4.4.4. Az eredmények értékelése; a GVL fotobomlási mechanizmusa

Kísérleti munkámban a γ -valerolakton fotobomlására a következő kvantumhatásfok értékeket határoztam meg ($T = 298 \pm 1 \text{ K}$):



$$\Phi_3 (193 \text{ nm, gázfázis}) = 0,49 \pm 0,04$$

$$\Phi_3 (193 \text{ nm, acetonnitril oldat}) = 0,23 \pm 0,07$$

$$\Phi_3 (248 \text{ nm, acetonnitril oldat}) = 0,32 \pm 0,02$$

A fotobomlási (bruttó termékképződési) kvantumhatásfokok szembevető vonása, hogy értékük kisebb egynél. Kutatócsoportunkban korábban kimutatták, hogy a GVL nem lumineszkál az alkalmazott fotolízis hullámhosszakon, így a tapasztalt 1-nél kisebb kvantumhatásfok nem magyarázható sugárzásos folyamatok végbemenetelével (Demeter 2013). A kis kvantumhatásfok értelmezhető a fényelnyeléskor keletkező szingulett gerjesztett GVL molekula belső konverziójával, és az ezt követő ütközéses energiavesztéssel. Az alkalmazott rövid hullámhosszoknál azonban ez a folyamat csak kis jelentőségű lehet (Nádasdi 2010). A legvalószínűbb magyarázat az, hogy a GVL fotolízise egy biradikálison,

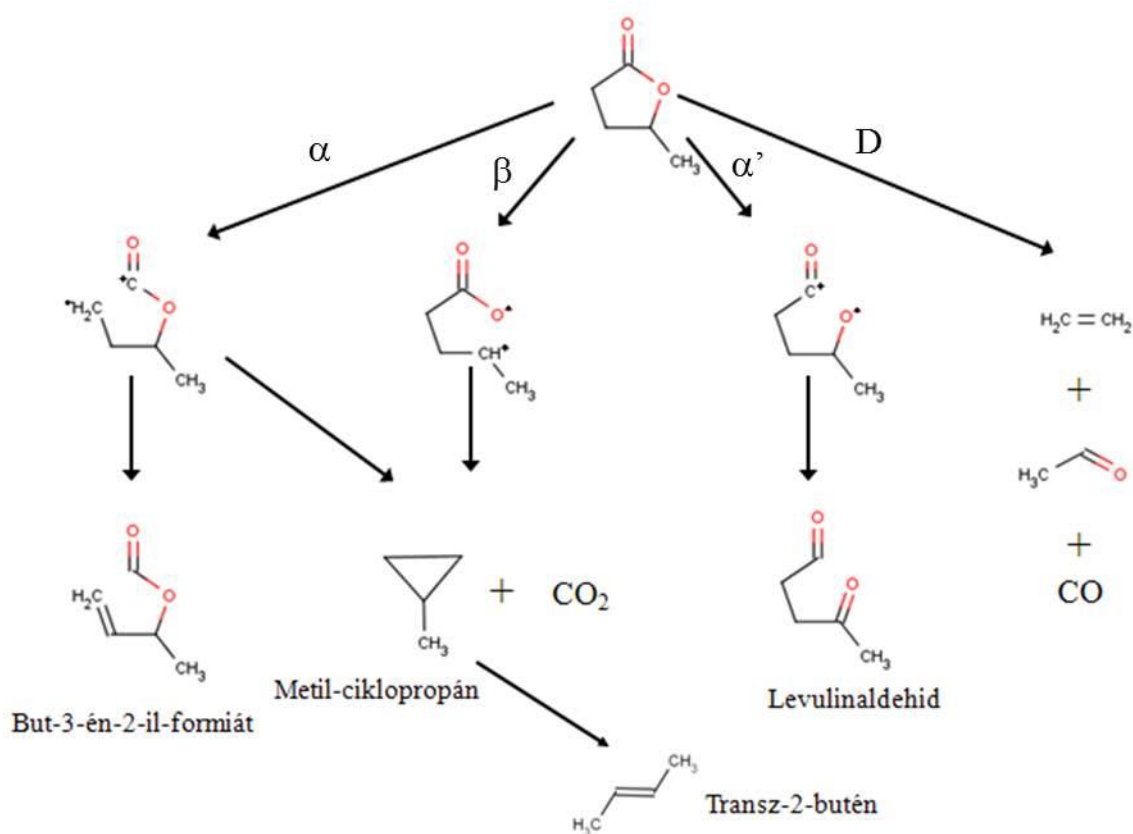
(•GVL•), keresztül megy végbe (Simonaitis 1969), ami visszaalakulhat a kiindulási molekulává, és ezért mérünk kisebb kvantumhatásfokot (részletesebben ld. a 4.20. ábrán bemutatott mechanizmust).

A gázfázisban, 193 nm-en meghatározott Φ_3 nagyobb, mint az acetonitril oldatban kapott érték, ami értelmezhető azzal, hogy a biradikális fölös energiáját folyadékfázisban nagyobb hatékonysággal veszti el ütközések által, mint gázfázisban, és így a gyűrűbe záródása kedvezményezetté válik a termékképződéssel szemben:



Acetonitrilben kisebb fotobomlási kvantumhatásfokot határoztam meg 193 nm hullámhosszon, mint 248 nm-en (0,23-at, szemben a 0,32-es értékkel), ami nehezen értelmezhető, mivel a lényegesen nagyobb energiánál nagyobb fotobomlási kvantumhatásfokot várnánk, hasonlóan pl. az alifás ketonoknál tapasztaltakhoz (Nádasdi 2010), (Nádasdi et al. 2007). Lehetséges azonban, hogy a GVL 193 nm-en meghatározott abszorpciós keresztmetszete pontatlan, amit a későbbiekben újra meg fogok határozni a vákuum-UV tartományban is jól működő spektrofotométerrel.

A GVL valószínűsíthető primer fotokémiai reakcióit a 4.20. ábrán mutatom be. A javasolt mechanizmus az acetonitril oldatban azonosított fotolízistermékeken és a meghatározott kvantumhatásfok értékeken alapszik. A fotolizált minták gázterében nagyon kis koncentrációban metánt, etánt, acetilént és metanolt is találtam (4.7. táblázat), ezek azonban valószínűleg szekunder fotokémiai reakciókban keletkeztek. A javasolt mechanizmus szerint a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílhat fel a fényelnyelés után, különböző biradikálisok keletkezhetnek, amelyeken keresztül jutunk el a 4.20. ábrán jelölt termékekhez.



4.20. ábra. A GVL javasolt fotobomlási mechanizmusa.

Az α -val jelölt bomlás során egy C–C kötés bomlik fel. A karbonil-csoport szénatomja és a mellette lévő szén közti kötés szakad fel, ezzel egy acil-alkil típusú biradikális jön létre. A biradikális molekulában feltehetően egy komplex átrendeződés, H-atom vándorlás játszódik le, amelynek eredményeként egy kettős kötés jön létre. Az így kialakult but-3-én-2-il-formiátot egyértelműen azonosítottam a termékek között, sőt 248 nm hullámhosszon ez a fő termék.

Az α' -vel jelölt bomlásnál egy C–O kötés bomlik fel, az észter csoporton belül. Az így kialakult biradikális vagy komplex átrendeződésen mehet keresztül, vagy metil-vándorlás is végbemehet, mindkét esetben a sémában feltüntetett, és a termékek között egyértelműen azonosított levulináldehidet kapjuk.

A β -val jelölt bomlásban is egy C–O kötés szakad fel, és ekkor egy alkil-alkoxi biradikális keletkezik. Ebből a biradikálisból egy gyűrűszűkülési lépésben szén-dioxid válhat ki, miközben a molekulából metil-ciklopropán keletkezik. Hasonló módon, ugyanez a lépés az α -val jelölt úton is megtörténhet és ugyanezeket a termékeket kapjuk. A CO_2 -t kimutattam, de metil-ciklopropánt nem tudtam azonosítani a termékek között, azonosítottam viszont a cisz-

és transz-2-butént, közülük a stabilabb transz-izomer keletkezett jóval nagyobb mennyiségben. Valószínűleg a ciklopropán feszített gyűrűje felnyílik, és 2-butén keletkezik belőle, ami a műanyag ipar számára lehetne fontos alapanyag (pl. biopolimerek), de a folyamatnak kicsi a kvantumhatásfoka, és a fotokémiai eljárások nagyon költségesek.

A D-vel jelölt átalakulás nem egy biradikálison keresztül, hanem direkt bomlással megy végbe, és etilént, acetaldehidet és szén-monoxidot eredményez, amelyeket sikerült azonosítanom a termékek között, sőt 193 nm hullámhosszon az acetaldehid a fő termék. Fontos azonban megjegyezni, hogy az említett termékek biradikálisokból is keletkezhetnek. Így például az α' -úton létrejövő acil-alkoxi típusú biradikális bomlásával is keletkezhet acetaldehid.

A bruttó fotobomlási kvantumhatásfok acetonitrilben, 248 nm-en $\Phi_3 = 0,32 \pm 0,02$, míg a kvantitatívan mért két termék, a but-3-én-2-il-formiát (BF) és acetaldehid kvantumhatásfoka $\Phi_{3a} = 0,28 \pm 0,02$, illetve $\Phi_{3b} = 0,04 \pm 0,01$. Ez azt mutatja, hogy a többi termék valószínűleg csak lényegesen kisebb kvantumhatásfokkal keletkezett, valamint a $\Phi_3 \approx \Phi_{3a} + \Phi_{3b}$ egyezés további alátámasztását adja annak, hogy a fotobomlás kvantumhatásfoka lényegesen kisebb 1-nél.

Megállapításaim összhangban vannak Simonaitis és Pitts (Simonaitis 1969) hagyományos fotokémiai módszerrel végzett kutatási eredményeivel. A két szerző egyéb laktonok mellett, a GVL fotolízisét is vizsgálta, ami, tudomásom szerint az egyetlen közlemény a témában. A besugárzásokat a higanygőzlámpa 253,7 és 238,0 nm-es vonalával végezték, és a termékképződést GC-analízissel vizsgálták. Összhangban a saját eredményeimmel, a but-3-én-2-il-formiátot állapították meg a fő terméknek, $\Phi_{3a}(238,0 \text{ nm}) = 0,21$ és $\Phi_{3a}(253,7 \text{ nm}) = 0,18$ kvantumhasznosítási tényezővel ($T = 298 \text{ K}$). Ezen kívül nagyon kis koncentrációban találtak metil-ciklopropánt, etilént és levulinaldehidet (az utóbbi termék azonosítása bizonytalan volt), acetaldehid, butének, CO és CO₂ keletkezését nem említik a szerzők. A butén-formiátra közölt kvantumhatásfok kielégítően egyezik saját eredményemmel, és egyben megerősíti, hogy ez az érték lényegesen kisebb 1-nél, az alkalmazott, nagy energiájú fénnel végzett besugárzás ellenére. (Simonaitis és Pitts munkájának egyéb vonatkozásait az irodalmi részben mutattam be).

4.5. Az ELA és GVL üzemanyag-használatához kapcsolódó reakciókinetikai és motorikus vizsgálatok

4.5.1. Az ELA termikus bomlásának vizsgálata lökeshullámcső-berendezésben

4.5.1.1. Az eredmények bemutatása

A kísérletek kivitelezése. A levulinsav-etilészter ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), (ELA) magashőmérsékletű termikus bomlásának reakciókinetikai vizsgálatát lökeshullámcső (ST)-berendezésben végeztem el (3.7. ábra). Kísérleteimmal az ELA H-atom kihasadással végbemenő unimolekuláris bomlási reakciójának sebességi együtthatóját (k_4) kívántam meghatározni:



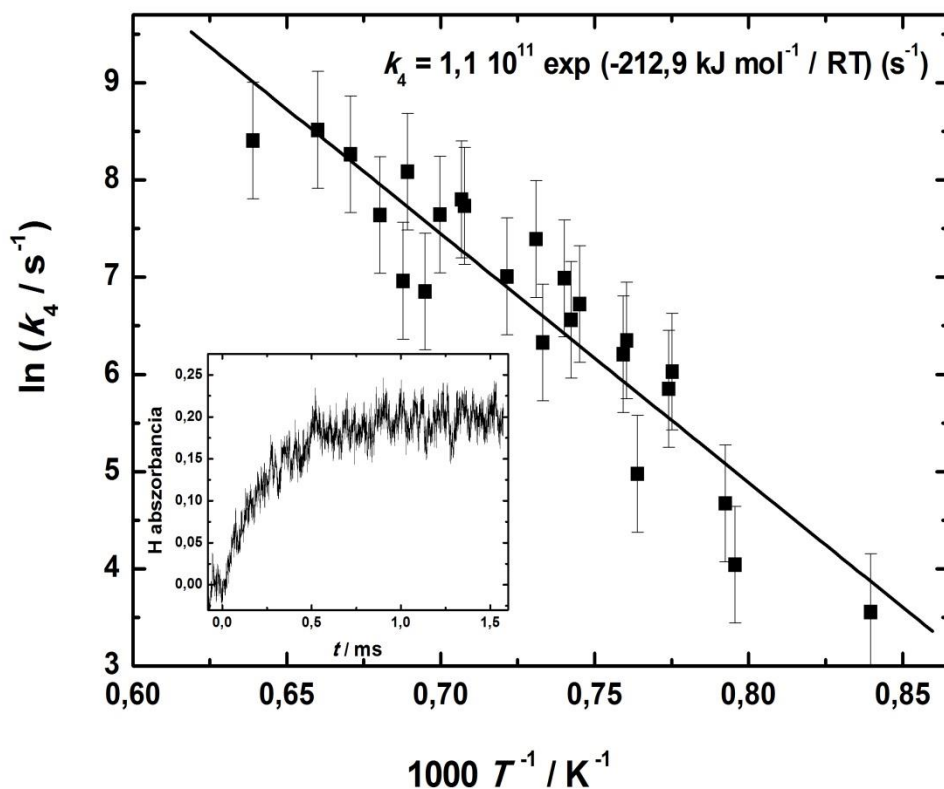
A termikus bomlásban keletkező hidrogénatomokat rezonancia-abszorpció spektroszkópiai módszerrel detektáltam (H-ARAS) (ld. a 3.3. fejezetben). A kísérleteket ~1600 mbar nyomáson, 1300 – 1500 K hőmérséklet-tartományban végeztem. Az egyes kísérletek körülményeit és a meghatározott sebességi együtthatókat a Függelék F.14. táblázata tartalmazza.

A kísérletek megkezdése előtt a reakcióteret és az ARAS-lámpát is nagy vákuumra (10^{-5} mbar) szivattam le turbomolekuláris szivattyúk alkalmazásával. Ezután az ARAS-lámpa kalibrációja következett, amelynek segítségével a kísérletekben mért abszorbancia értékek H-atom koncentrációkká alakíthatók. A kalibrációhoz olyan reakciórendszert használtam, amelyben a keletkező hidrogénatomok koncentrációja jól ismert. Ilyen például az $\text{N}_2\text{O} / \text{H}_2 / \text{Ar}$ elegy ST pirolízise (Fernandes 2003). A kalibrációban kapott koncentráció-abszorbancia adatokra polinomiális függvényt illesztettem, ami jól egyezett a laboratóriumban korábban mért kalibrációs görbével.

A kísérletek következő lépésében ismert nyomású ELA / Ar elegyet töltöttem a reakcióterbe. Ezt követően a nagynyomású részbe inert meghajtó gázt (H_2) töltöttem, fokozatosan növelve a nyomást addig, mígnem a két részt elválasztó alumíniumfólia szétszakadt. Ekkor egy lökeshullám indult el, ami keresztülhaladt a reakciótéren, és a cső végén visszaverődött. A visszavert lökeshullámban magas hőmérséklet (1300 – 1500 K) jött létre, és itt vizsgáltam az ELA termikus bomlását. A mért kísérleti adatok az ARAS-jel nagysága és a lökeshullám terjedési sebessége volt. Ez utóbbiból a mérőrendszer

számítógépes adatfeldolgozó egysége kiszámította a reakcióidőt, valamint a reakcióelegy hőmérsékletét és nyomását.

A kísérletekben tehát a rezonanciaabszorpciós-jelet észleltem a reakcióidő függvényében, ami a vizsgált 0 – 2 ms időskálán, egy gyors felfutási szakasz után telítésbe hajló görbét adott; a 4.21. ábra beékelte részén egy tipikus H-ARAS görbét mutatok be.



4.21. ábra. Az ELA termikus bomlásának sebességi együtthatója Arrhenius ábrázolásban; az ábra beékelte részén egy jellemző H-atom abszorbania görbe látható ($T = 1290$ K, $p = 1623$ mbar).

A kapott kinetikai görbe jelentős zajjal terhelt, azonban csak korlátozott lehetőség volt a kísérletek ismételtesére. A H-ARAS jel változása a reakcióidővel egy unimolekuláris reakció jellegzetességét mutatja, amelynél a detektált bomlási termék, a H-atom koncentrációja a vizsgált időskálán felhalmozódik a H-atom viszonylag kis reakciósebessége miatt. Ez a viselkedés tipikusnak mondható, amikor hidrogénatomokat detektálnak szerves molekulák ST hőbomlási kísérleteiben (ld. pl. (Sivaramakrishnan 2011) és (Lu 2010)). A H-ARAS jel változása a reakcióidővel egy unimolekuláris reakció jellegzetességét mutatja, ami alapján

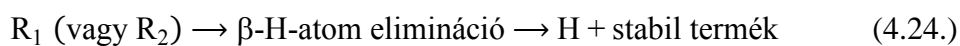
feltételeztem, hogy a megfigyelt kinetikai viselkedés az $\text{ELA} + \Delta \rightarrow \text{ELA}^\bullet + \text{H}$ (4) reakciónak tulajdonítható, és ennek megfelelően származtattam a reakció sebességi együtthatóját. A sebességi együtthatót a H-koncentráció–reakcióidő kinetikai görbe kezdeti meredekségéből a $k_4 = [\text{ELA}]_0^{-1} (d[\text{H}] / dt)_0$ összefüggés alapján határoztam meg különböző reakcióhőmérsékleteken. A 4.21. ábra fő részében a meghatározott sebességi együtthatókat Arrhenius ábrázolásban mutatom be, vagyis a sebességi együttható logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoltam. A következő sebességi együttható kifejezést határoztam meg (a sebességi együttható becsült hibája a vizsgált hőmérséklettartományban $\pm 30\%$):

$$k_4 (T = 1300 - 1500 \text{ K}, p \approx 1600 \text{ mbar}) = (1,1 \cdot 10^{11} \exp(-212,9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}).$$

4.5.1.2. Az eredmények értékelése

Az ELA lökeshullámcsőben végzett kísérleteiben a H-atomok keletkezésének kinetikáját vizsgáltam a reakcióhőmérséklet függvényében. Feltételeztem, hogy a hidrogénatom közvetlenül az ELA-molekula termikus bomlásából keletkezik ((4)-es reakció). A meghatározott aktiválási energia nagysága ellentmond azonban ennek a feltételezésnek. A kapott $E_{A,4} = 212,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási energia sokkal kisebb, mint amit egy C–H kötés felhasadásával végbemenő unimolekuláris reakció esetében várnánk, ami a C–H kötés kötédisszociációs energiájának megfelelően a $\sim 390 - 430 \text{ kJ mol}^{-1}$ tartományba esik (Luo 2003)⁸.

Lehetséges, hogy a vizsgálni kívánt elemi reakció helyett egy másik reakció aktiválási energiáját határoztuk meg. Az egyik lehetőség, hogy a C–H kötés felhasadása helyett C–C, vagy C–O hasadás ment végbe, majd a létrejövő szabadgyökök bomlásával keletkeztek H-atomok:



Ezekben a folyamatokban a sebességhatározó lépés a C–C ill. C–O kötés felhasadása az ELA molekulában, amelyek kötédisszociációs energiája $\sim 350 - 370$, illetve $\sim 290 - 350 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ezek az értékek tehát még mindig lényegesen nagyobbak, mint a mért aktiválási energia. Egy lehetséges további magyarázat, hogy valamilyen szennyezés által

⁸ Az ebben a szakaszban szereplő kötédisszociációs energiák a (Luo 2003) kézikönyv adatain alapulnak.

iniciált bomlás ment végbe. Potenciális szennyező anyagok az alkil-peroxidok és alkil-hidroperoxidok, amelyeknek kicsi az O–O kötésszociációs energiája, $\sim 200 - 280 \text{ kJ mol}^{-1}$, így könnyen elbomlanak, és iniciálják az ELA gyökös bomlását.

Sajnos egyetlen vizsgálatot sem közöltek az ELA termikus bomlásáról, így a kis aktiválási energiára vonatkozó fenti magyarázatok csak feltételezések. A termikus bomlásban keletkező stabil termékek azonosítása nyújtaná a legtöbb új információt, ami alapján, számítógépes modellezések segítségével újra lehetne értékelni a kísérletileg mért [H]–reakcióidő adatokat.

4.5.2. A GVL motorikus és emissziós vizsgálata dízelmotorban

A γ -valerolakton üzemanyag-vizsgálatát a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Jendrassik György Hőtechnikai Laboratóriumában végeztük el egy tudományos együttműködés keretében. Az elvégzett munka aktualitását az adja, hogy szemben az irodalomban elterjedt általános véleménnyel, valójában egyetlen alaposabb vizsgálatot sem hajtottak végre korábban a GVL üzemanyag-használatáról. A kísérletek és a kiértékelés nagyobb részét a BME Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszékének kutatói végezték, azonban a munka minden fázisában magam is részt vettem. Az elvégzett vizsgálatok alapvetően a gépészmérnöki tudomány körébe tartoznak, nem kapcsolódnak szorosan az általam végzett reakciókinetikai és fotokémiai munkához, ezért az eredményeket csak vázlatosan mutatom be.

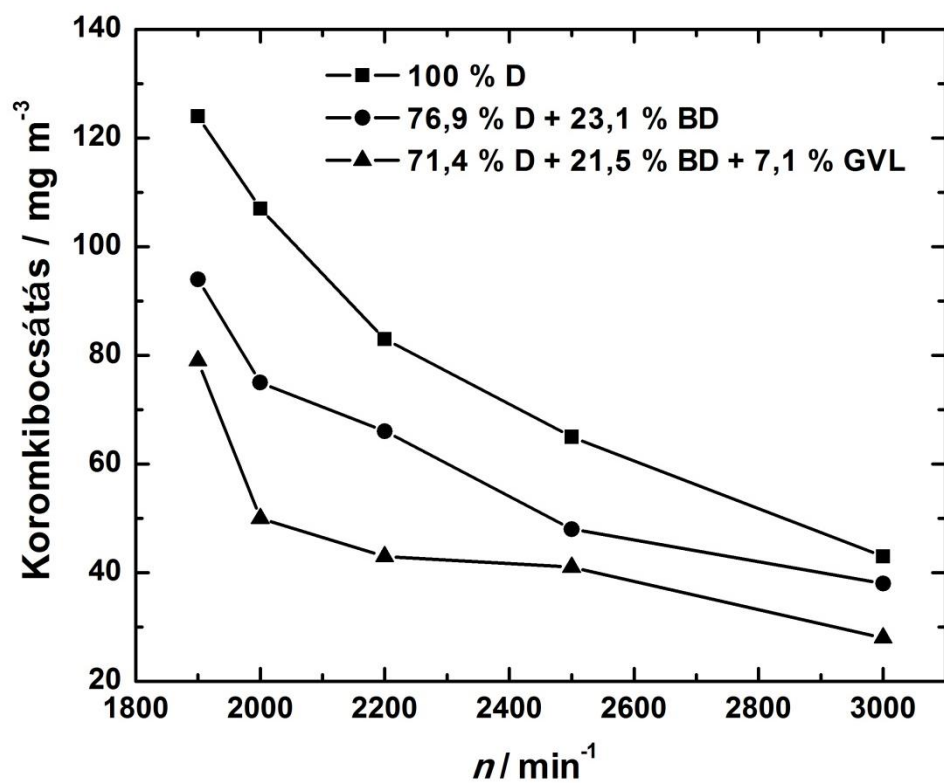
A mérőrendszer három fő részből áll (Lujaji 2010), (Lujaji 2011), (Berecky 2014). Az első a négyhengeres turbótöltéses direkt befecskendezésű dízelmotor (típusa: Audi-VW 1.9L TDI). A második az örvényáramú fékpad, amelynek automatikus vezérlése tette lehetővé a motor forgatónyomatékának és fordulatszámának tág tartományban, egymástól független szabályozását. A mérőrendszer harmadik főbb egysége a kipufogógáz összetételének elemzésére szolgáló analizáló berendezés (típusa: Horiba Mexa-820), amely alkalmas a nitrogén-oxidok (NO és NO₂), a maradék üzemanyag, a szén-monoxid, a szén-dioxid és nagyon fontos módon, a kibocsátott dízelkorom koncentrációjának meghatározására.

Egy több elemből álló, integrált hardver–szoftver rendszer lehetővé tette a mérési paraméterek közvetlen szabályozását, valamint a motorikus jellemzők és emissziós adatok folyamatos mérését, és az azt követő számítógépes feldolgozását. A készülék vázlatos rajzát a Függelék F.15. ábráján mutatom be.

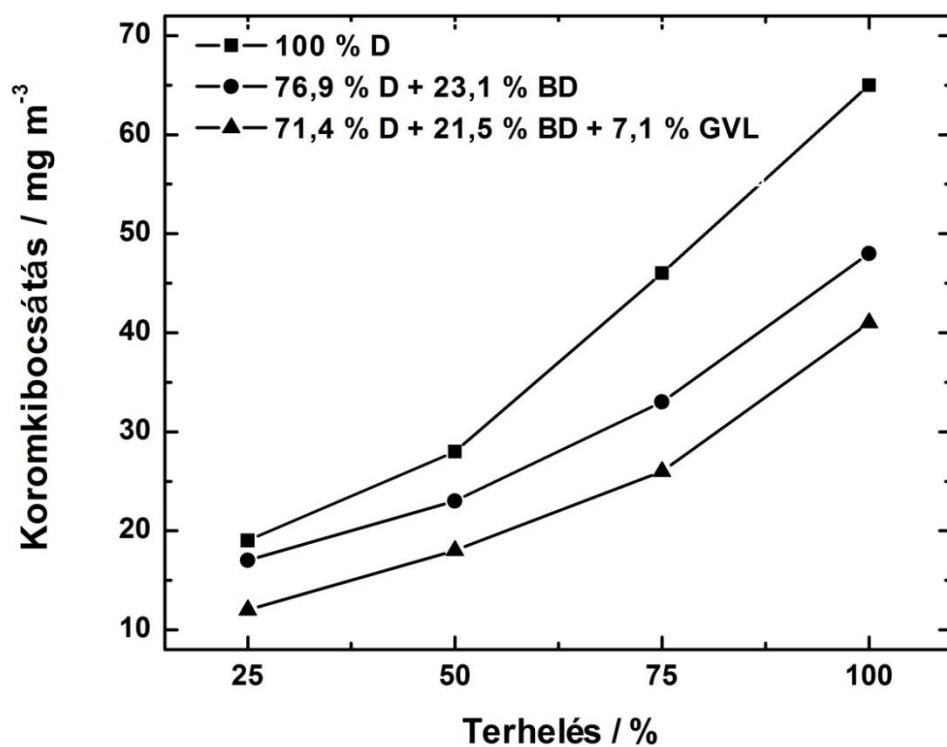
Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk dízel (D), dízel – biodízel (D + BD), valamint dízel – biodízel – γ -valerolakton (D + BD + GVL) elegyekkel. A kísérletek megkezdése előtt elegyedési próbákat végeztünk. Megállapítottuk, hogy a GVL csak kismértékben elegyedik ásványi dízellel, azonban a biodízel javította a GVL elegyedését. A méréseket a következő elegyekkel végeztük: (100% D), (76,9% D + 23,1% BD) és (71,4% D + 21,5% BD + 7,1% GVL). A változtatott kísérleti paraméterek a fordulatszám és a motor nyomatéka, a mért motorikus jellemzők pedig a maximális teljesítmény, a fajlagos üzemanyag fogyasztás és a hatásfok volt (Bereczky 2013), (Bereczky 2014). A mért emissziós adatok a kipufogó gázban ugyancsak a fordulatszám és nyomaték függvényében a következők voltak: maradék üzemanyag, szén-monoxid, szén-dioxid, nitrogén-oxidok és a dízelkorom-részecskék koncentrációja.

A vizsgálatokban megállapítottuk, hogy a legkedvezőbb motorikus sajátságokat, vagyis a teljesítmény és üzemanyag fogyasztás legoptimálisabb értékeit a 100%-os ásványi eredetű dízel nyújtja, ezek a jellemzők azonban csak kis mértékben voltak rosszabbak a (76,9 %D + 23,1% BD) üzemanyag alkalmazásakor. 7% GVL bekeverése az üzemanyagba (71,4% D + 21,5% BD + 7,1% GVL) tovább növelte ugyan az üzemanyag fogyasztást, és csökkentette a teljesítményt, de ez a hatás kisebb volt, mint amit a GVL alacsonyabb égéshője alapján várnánk. A három üzemanyag égéshője a következő: dízel 43 MJ kg^{-1} , biodízel $37 - 39 \text{ MJ kg}^{-1}$, GVL 25 MJ kg^{-1} . Fontos tapasztalat volt továbbá, hogy az el nem égett üzemanyag és a szén-monoxid emissziója jelentősen csökkent a $D > D + BD > D + BD + \text{GVL}$ sornak megfelelően. Kedvező módon és sok irodalmi közléssel ellentétben, mi nem tapasztaltunk érzékelhető növekedést a nitrogén-oxidok kibocsátásában, amikor oxigén tartalmú dízelanyagokat adtunk ásványi dízelhez.

Legfontosabb eredményünk annak megállapítása volt, hogy a koromkibocsátás jelentősen csökkent, amikor ásványi dízelhez biodízelt adtunk, és ez nagymértékben még tovább csökkent GVL-adalék hatására, a háromkomponensű elegy használatakor. A koromkibocsátás változását különböző összetételeknél a fordulatszám és a terhelés függvényében a 4.22. és 4.23. ábrán mutatom be.



4.22. ábra. A korombibocsátás különböző összetételeknél a fordulatszám (n) függvényében.



4.23. ábra. A korombibocsátás különböző összetételeknél a terhelés függvényében.

A GVL-tartalmú üzemanyag átlagosan 47%-al csökkentette a koromkibocsátást, ami több szempontból is fontos eredmény, és amivel kapcsolatban további közös kutatás elvégzését is tervezzük. Közismert, hogy a dízelkorom súlyosan károsítja az egészséget, toxikus és rákkeltő hatása van. A dízelmotorokkal kapcsolatban a legfontosabb környezetegészségügyi probléma éppen a koromkibocsátás (Gaffney 2009).

A koromkibocsátás csökkenése fontos pozitív eredménnyel járhat az éghajlatváltozás mérséklésében is. Egy legújabb földfelszíni méréseken és modellezéseken alapuló átfogó kutatási program eredményeként megállapították, hogy a földi légkörben lévő koromszemcséknek sokkal nagyobb az üvegházhatása, mint azt korábban gondolták (Tollefson 2013). E szerint, a légköri korom mintegy kétharmadát teszi ki a szén-dioxid éghajlatterhelő hatásának, megelőzve a metánét is (Bond 2013).

5. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI VONATKOZÁSAI

Az elvégzett vizsgálatok elsődleges célja új ismeretek szerzése volt. Új adatokat és összefüggéseket kívántam meghatározni a γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakciókinetikájáról és fotokémiájáról. Ez azért volt különösen érdekes és fontos, mert ebben a témakörben alig találhatók irodalmi előzmények. Elsősorban alapkutatásokat végeztem, az eredményeimnek vannak azonban gyakorlati következményei és felhasználási lehetőségei is. A gyakorlati vonatkozások a légkörkémiához és az égések kémiájához kapcsolódnak, a motorikus vizsgálatok eredményei közvetlen gyakorlati alkalmazásra is kerülhetnek.

A GVL és az ELA elkerülhetetlenül kikerülnek a légkörbe vegyipari alapanyagként, oldószerként és üzemanyag-adalékként való használatuk során. Így fontos annak a vizsgálata, hogy mi lehet ezeknek a molekuláknak a légköri sorsa, milyen hatásuk van a légkör kémiájára. A szerves molekulák légköri lebomlásának legfontosabb láncindító lépései az OH-gyökkel végbemenő reakciójuk és a fotolízisük, amelyek a legtöbb esetben a sebességmeghatározó lépést jelentik a molekulák teljes légköri lebomlásában, illetve légköri kiürülésében.

Laboratóriumi kutatásaimban megállapítottam, hogy a GVL molekula ~260 nm-től kezdődően a rövid hullámhosszak tartományában abszorbeál, így légköri fotolízise csak a troposzféra legfelső rétegeiben lehet számottevő. Hasonló a helyzet a levulinsav-etilészterrel is, ami szintén csak az UV tartomány rövid hullámhosszain nyel el – az abszorpciós maximuma ~209 nm-nél van (Illés 2013).

Amint azt a 4.1. és 4.2. fejezetekben részletesen bemutattam, reakciókinetikai kísérletekkel meghatároztam az OH + GVL (1) és OH + ELA (2) reakciók sebességi együtthatóit, amelyek alapján megbecsülhető a GVL és ELA légköri élettartama. A légköri élettartam az adott molekula légköri lebomlására jellemző adat, amely azt mutatja meg, hogy mennyi idő alatt csökken a molekula légköri koncentrációja e-ad részére. Az OH-reakcióra vonatkoztatott élettartamra (τ_{OH}) egy *hozzávetőleges becslést* tehetünk a következő összefüggéssel, ha az átlagos légköri OH-koncentrációt ($[\text{OH}]_{\text{atm}}$) ismerjük, és feltételezzük a reaktánsok teljes elkeveredését és állandó koncentrációját a légkörben, ahol k_{OH} az adott molekula OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatója szobahőmérsékleten:

$$\tau_{\text{OH}} = \frac{1}{k_{\text{OH}} [\text{OH}]_{\text{atm}}} \quad (5.1.)$$

A hidroxilgyök globális átlag koncentrációja a troposzférában egy „jól pufferolt”, állandó érték, átlagos nagysága $[\text{OH}]_{\text{atm}} \approx 10^6$ molekula cm^{-3} (Heard 2003). Az állandó $[\text{OH}]_{\text{atm}}$ koncentrációnak megfelelően a reaktánsmolekulák első rend szerint reagálnak k_{OH} $[\text{OH}]_{\text{atm}}$ pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóval, innen adódik az (5.1.) egyenlet szerinti élettartam. (Kísérleteimben a pszeudo-elsőrend a stabil reaktánsok állandó koncentrációjával valósult meg és az $[\text{OH}]$ csökkenését mértem a reakcióelegyben.) A 4.3. fejezetben összehasonlítottam a GVL és ELA reaktivitását néhány más szerves molekulával és ehhez kapcsolódóan megadtam az OH-reakciókra vonatkozó élettartamokat a 4.4. táblázatban. A 4.4. táblázat adataiból látható, hogy a γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter légköri élettartama ~ 10 nap, illetve ~ 4 nap. Ezek viszonylag rövid élettartamok, összehasonlítva például az etán (~ 46 nap) vagy az acetón (~ 10 hét) OH-reakcióra vonatkozó élettartamával, ami azt jelenti, hogy nem kell számolni a GVL és ELA jelentős felszaporodásával a troposféra körülményei között. Amint említettem, az OH-reakcióra vonatkoztatott élettartam az anyamolekula fogyására, kiürülésére vonatkozik. Valószínűleg a teljes lebomlásra vonatkozó élettartam sem lesz lényegesen hosszabb az iniciálási lépésre meghatározottnál. Az iniciálási reakcióban ugyanis nagy valószínűséggel szénatomon centrált szabadgyökök keletkeznek, amelyek a hasonló gyökökre ismert módon gyors reakcióban reagálnak a levegő oxigénjével és vesznek részt további konszekutív bomlási és oxidációs reakciókban (Finlayson-Pitts 2000). A lebomlás közttermékeit ezideig nem vizsgáltam, további terveim között szerepel azonban különböző fotooxidációs kísérletek elvégzése a kutatócsoportunkban korábban már alkalmazott kísérleti eljárásokkal (Szabó 2011).

A szerves molekulák égésében is az egyik legfontosabb iniciálási folyamat az OH-gyökkel végbemenő reakció (Warnatz 2001). Az $\text{OH} + \text{GVL}$ (1) reakció hőmérsékletfüggését a 343 – 423 K hőmérséklet tartományban tanulmányoztam és megállapítottam, hogy a reakció nem követi az Arrhenius törvényt (ld. 4.1.3.2. fejezetben és a 4.6. ábrán). Ilyen esetben a sebességi együttható extrapolációja az égések hőmérsékletére ($\sim 900 - 1500$ K) nagyon bizonytalan pusztán az alacsony hőmérsékletekben meghatározott kísérleti adatokra illesztett összefüggés alapján. Jóval megbízhatóbb eredményre juthatunk, ha az extrapolációt kvantumkémiai és elméleti reakciókinetikai módszerek segítségével végezzük a GVL égési modelljében használható sebességi együtthatók megadásához (Farkas 2014).

A szakirodalomban általánosan elterjedt az a nézet, hogy a GVL jól használható bioüzemanyagként (Alonso 2013), valójában azonban csak egyetlen közlemény foglalkozott érintőlegesen ezzel a témával (Horváth 2008). Horváth és munkatársai azt találták, hogy

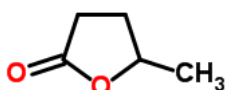
benzinhez 10% GVL-t keverve az elegy oktánszáma megegyezik egy 10% etanolt tartalmazó keverék oktánszámával, részletes vizsgálatokat azonban nem végeztek a szerzők. Az általunk végzett motorikus vizsgálatokban azt állapítottuk meg, hogy az ásványi dízelhez adagolt GVL-nek igen jelentős koromcsökkentő hatása van (4.5.2. fejezet). Igaz, hogy a bekevert GVL kismértékben csökkenti a teljesítményt, és növeli az üzemanyag fogyasztást, azonban nagyon kedvező koromcsökkentő hatása miatt a jövőben szabadalomképes eljárás lehet a GVL használata dízel üzemanyagként.

Az elmúlt néhány évben megjelent irodalmi közlemények száma azt mutatja, hogy rendkívüli mértékben megnövekedett az érdeklődés a GVL iránt: míg 5 éve 8, addig tavaly összesen 68 publikáció jelent meg a témában. A publikációk szinte kivétel nélkül szerveskémiiai és katalitikus munkák, jelezve a GVL megújuló szerves vegyipari alapanyagként való használatának lehetőségét (Alonso 2013). Szintetikus fotokémiiai kutatási eredmények nem jelentek meg azonban a γ -valerolaktonról. Ha a GVL molekulából CO_2 hasad ki, butén keletkezik, ami biopolimerek alapanyagául szolgálhat. Fotokémiiai kísérleteimben megállapítottam, hogy UV-fény hatására valóban végbemegy ez a folyamat, azonban csak nagyon kis kvantumhatásfokkal, így nem lehet gyakorlati jelentősége. A fotolízis fő terméke 248 nm hullámhosszon a but-3-én-2-il-formiát, ami értékes lehet szerveskémiiai szintézisek céljaira.

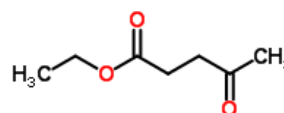
A levulinsav-etilésztert, a γ -valerolaktonhoz hasonlóan ígéretes bioüzemanyagként tartják számon (Hayes 2005), (Hayes 2009), bár egy újabb közlemény ennek ellentmondani látszik (Christensen 2011). Az ELA égéskémiájához kapcsolódnak a lökéshullámcsőben végzett vizsgálataim (4.5.1. fejezet), hiszen egy szerves molekula égési mechanizmusában számolni kell a molekula termikus bomlásával. A H-atom kihasadásával végbemenő bomlási reakcióra $E_{A,4} \approx 213 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási energiát határoztam meg, ami nagyon kis érték az irodalmi adatokkal összehasonlítva (Baulch 2005). A kis aktiválási energia utalhat arra, hogy a levulinsav-etilészter C–C kötés hasadásával bomlik el, és a H-atom szekunder reakcióban keletkezik. Ennek igazolására azonban további kísérletek és elméleti számítások szükségesek.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Értekezésemben két ígéretes megújuló vegyipari alapanyag, ill. bioüzemanyag a γ -valerolakton (GVL) és a levulinsav-etilészter (ELA) reakciókinetikai és fotokémiai kutatásának eredményeit ismertettem. Ennek a két bioanyagnak az alapkutatási céllal végzett vizsgálatát korábban nem végezték el, így a végrehajtott kísérletek és a kapott eredmények döntő többsége teljesen újak számít a szakirodalomban. A tanulmányozott két molekula a következő:

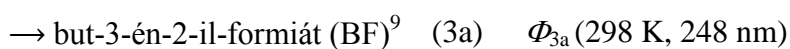


γ -valerolakton (GVL)



levulinsav-etilészter (ELA)

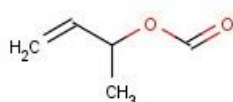
Az alábbi elemi kémiai reakciók és fotokémiai folyamatok vizsgálatát végeztem el:



Sebességi együtthatókat (k_1 , k_2 és k_4), bruttó fotobomlási kvantumhatásfokot (Φ_3) és primer termékképződési kvantumhatásfokokat (Φ_{3a} és Φ_{3b}) határoztam meg. A meghatározott kinetikai paraméterek alapján vizsgáltam a molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolatát, a fotokémiai vizsgálatok eredményei alapján pedig javaslatot tettem a GVL fotobomlási mechanizmusára.

6.1. Kísérleti módszerek. Az alkalmazott *reakciókinetikai módszerek* kivétel nélkül az ún. direkt, vagy abszolút módszerek közé tartoznak, amelynél a reagáló, ill. keletkező reaktív részecskéket (atomokat, ill. szabadgyököket) közvetlenül, esetemben optikai módszerekkel detektáljuk. Az OH-reakciók kinetikai vizsgálatánál az egymást kiegészítő

⁹



gyorsáramlásos (DF), valamint impulzuslézerrel üzemeltetett (PLP) reakciókinetikai módszert egyaránt alkalmaztam. A DF és PLP kísérletekben is a szelektív és érzékeny rezonancia-fluoreszcencia (RF) optikai módszert alkalmaztam az OH-gyök detektálására (Farkas 2011a), (Farkas 2011b). Németországi tanulmányutam tette lehetővé, hogy alkalmazzam a lökéshullámcső kísérleti metodikát (ST) az ELA magas hőmérsékletű termikus bomlásának vizsgálatára. A *fotobomlási kísérleteket* impulzuslézerrel (KrF, ill. ArF exciplex-lézerrel) végeztem, gázkromatográfiás analízissel (GC) mértem a GVL fogyását, ill. a reakciótermékek keletkezését a fotolízisidő függvényében.

6.2. Az OH-gyök reakciója γ -valerolaktonnal. Doktori munkámban legrészletesebben a GVL OH-gyökkel végbemenő elemi reakcióját tanulmányoztam. A DF-RF és a PLP-RF módszerrel is meghatároztam a sebességi együtthatót, vizsgáltam a reakció hőmérsékletfüggését, és tanulmányoztam a reakció esetleges nyomásfüggését. A DF-RF technikával meghatározott sebességi együttható két nyomáson a következő: k_1 (300 K, 2,95 mbar) = $(1,29 \pm 0,12) \cdot 10^{-12}$ és k_1 (297 K, 5,52 mbar) = $(1,17 \pm 0,18) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A PLP-RF módszerrel meghatározott sebességi együttható: k_1 (297 K, 91 mbar) = $(1,06 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A kétféle mérési módszerrel kapott eredmények jó egyezése alátámasztja a megbízhatóságukat, ezért átlagukat javaslom a GVL sebességi együtthatójának szobahőmérsékleten: **k_1 (298 K, 2,95 – 91 mbar He) = $(1,17 \pm 0,11) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$** (Farkas 2014). A sebességi együtthatók jó egyezése alapján megállapítható az is, hogy a reakció független a nyomástól a vizsgált 2,95 – 91 mbar tartományban ($T = 298 \text{ K}$).

Az OH + GVL reakció hőmérsékletfüggését a 298 – 423 K hőmérséklet-tartományban vizsgáltam (DF-RF). Kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy a reakció hőmérsékletfüggése eltér az Arrhenius-törvénytől, alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva a sebességi együttható egyre kevésbé függ a hőmérséklettől, szokásos megnevezéssel az $\ln k_1 - 1/T$ Arrhenius-ábrázolás „görbült”. Az Arrhenius-törvénytől való eltérés egyik lehetséges magyarázata, hogy a reakcióban reakció előtti komplex keletkezik, ami elősegíti a kvantumkémiai alagúthatást, és a hatás alacsonyabb hőmérsékleteken válik jelentőssé. A tapasztalt hőmérsékletfüggés jól leírható az alábbi kétexponenciális függvénnyel a vizsgált tartományban ($T = 298 - 423 \text{ K}$): **$k_1 = 9,1 \cdot 10^{-13} \exp(66,9 / T) + 5,4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606,2 / T) \text{ (cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$** (Farkas 2014).

Az OH-gyök és γ -valerolakton reakciójáról nincsenek irodalmi ismeretek. Összehasonlítás tehető az OH-gyök nagyobb szénatomszámú alifás észterekkel végbemenő reakciójával (ilyen pl. OH + etil-propionát reakció). Az összehasonlítás azt mutatja, hogy a

gyűrűs szerkezet csökkenti a reaktivitást az OH-gyökkel végbemenő reakcióban, azonban a sebességi együttható még így is viszonylag nagy érték, hasonlóan az OH-gyök és más oxigéntartalmú szerves molekula reakciójához.

6.3. A γ -valerolakton fotokémiája. Meglepő módon, a GVL abszorpciós spektruma kutatásaimat megelőzően nem volt ismert. Spektrofotometriás mérésekkel megállapítottam, hogy a GVL fényelnyelése a rövid UV hullámhossz tartományba esik, amelyet széles elnyelési sáv jellemez 212 nm és 203 nm maximummal acetonitril és víz oldószerben.

A GVL fotokémiáját exciplex-lézer fotolízissel, 193 és 248 nm hullámhosszon tanulmányoztam. A GVL fogyási kinetikájának mérésével meghatároztam a fotobomlás kvantumhatásfokát gázfázisban és acetonitril oldatban. A következő eredményeket kaptam: Φ_3 (193 nm, g) = $0,49 \pm 0,04$, Φ_3 (193 nm, CH₃CN) = $0,23 \pm 0,7$, Φ_3 (248 nm, CH₃CN) = $0,32 \pm 0,02$ ($T = 298$ K).

Megállapítottam, hogy a fotolízis során but-3-én-2-il-formiát, levulinaldehid, etilén, acetaldehid, transz-2-butén, cisz-2-butén, metán, acetilén, etán, propilén, metanol, szén-monoxid és szén-dioxid termékek keletkeznek. A felsorolt termékek közül a but-3-én-2-il-formiát a fő termék. Ennek, valamint az acetaldehidnek meghatároztam a primer képződési kvantumhatásfokát a termékek képződési kinetikájának elemzése alapján. Acetonitril oldatban, 248 nm-en a következő eredményeket kaptam: Φ_{3a} (but-3-én-2-il-formiát) = $0,28 \pm 0,02$ és Φ_{3b} (acetaldehid) = $0,04 \pm 0,01$ ($T = 298$ K).

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a fogyási kvantumhatásfok lényegesen kisebb 1-nél. Emellett, acetonitril oldatban a fogyási kvantumhatásfok közel megegyezik a but-3-én-2-il-formiát és az acetaldehid primer képződési kvantumhatásfokának összegével. A mért fotolízis termékek, valamint a meghatározott kvantumhatásfokok egy olyan fotokémiai mechanizmust támasztanak alá, amelyben a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok keletkeznek, amelyekből komplex átrendeződéssel, vagy gyűrűszűküléssel jönnek létre az azonosított termékek. Az 1-nél kisebb kvantumhatásfok jól értelmezhető, ha figyelembe vesszük, hogy a biradikálisok visszaalakulhatnak a kiindulási GVL molekulává. Eredményeim összhangban vannak az egyetlen irodalmi közleménnyel, amit a hatvanas években közöltek hagyományos fotokémiai kísérletek alapján.

6.4. A levulinsav-etilészter reakciója OH-gyökkel és termikus bomlása. Az OH + ELA reakció szobahőmérsékletű sebességi együtthatóját a PLP-RF kísérleti módszerrel határoztam meg. Vizsgáltam a reakció esetleges nyomásfüggését, és széles tartományban

változtattam a kísérleti paramétereket, így teszteltem az eredmények megbízhatóságát. Megállapítottam, hogy a reakciónak nincs nyomásfüggése a vizsgált tartományban (47 – 89 mbar). A változtatott paraméterekkel kapott sebességi együtthatók között nincs számottevő eltérés, ezért az átlagukat javaslom az OH + ELA reakció sebességi együtthatójának: **k_2 (298 K, 47 – 89 mbar) = $(3,43 \pm 0,52) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$** (Farkas 2011a). Mivel egyetlen irodalmi adat sem áll rendelkezésre, a sebességi együtthatót megbecsültem az Atkinson-féle csoport-additivitási eljárással is és 40%-al nagyobb sebességi együttható értéket kaptam eredményül. A jelentős eltérés oka valószínűleg az, hogy az irodalomban található csoportreaktivitási együtthatók nem alkalmasak az oxo-észterek reaktivitásának becslésére.

A levulinsav-etilészter termikus bomlásának vizsgálatát lökeshullámcső (ST)-berendezésben végeztem el. Kísérleteimmel az ELA H-atom kihasadással végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját határoztam meg az 1300 – 1500 K hőmérséklet-tartományban, ~1200 mbar H₂ nyomáson. A sebességi együtthatóra a következő kifejezést kaptam: **k_4 ($T = 1300 - 1500 \text{ K}$, $p \approx 1600 \text{ mbar}$) = $(1,1 \cdot 10^{11} \exp(-212,9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) (\text{s}^{-1})$** . A meghatározott $E_{A,4} = 212,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási energia sokkal kisebb, mint amit egy C–H kötés felhasadásával végbemenő unimolekulás reakció esetén várnánk. Erre különböző magyarázatok lehetségesek, amelyek azonban csak feltételezések, és további kísérletek elvégzésére van szükség a kérdés megválaszolásához.

6.5. Az eredmények gyakorlati vonatkozásai. Elsősorban reakciókinetikai és fotokémiai alapkutatásokat végeztem, eredményeimnek vannak azonban gyakorlati következményei és alkalmazási lehetőségei is. Ilyen például a GVL használata üzemanyag-adalékként. Az értekezésemben röviden bemutatott motorikus vizsgálatokban azt állapítottuk meg, hogy az ásványi dízelhez adagolt GVL csak kismértékben csökkenti a teljesítményt és növeli az üzemanyag fogyasztást, azonban nagyon jelentősen csökkenti a koromkibocsátást (Bereczky 2014), (Bereczky 2013). Fotokémiai vizsgálataimmal megállapítottam, hogy a GVL és az ELA molekula csak az UV tartomány rövid hullámhosszain nyel el, így a légköri lebomlásuk első, legfontosabb lépése az OH-gyökkel végbemenő reakció. Meghatároztam a molekulák légköri élettartamát, melyek viszonylag kis értékek: $\tau_{\text{GVL}} = 10$ nap és $\tau_{\text{ELA}} = 4$ nap, vagyis nem kell számolni a GVL és ELA jelentős felhalmozódásával a troposzféra körülményei között.

FARKAS MÁRIA PhD ÉRTEKEZÉSÉNEK KIVONATA

„A γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása”

A γ -valerolakton (GVL) és a levulinsav-etilészter (ELA) biomasszából előállítható ígéretes bioüzemanyag, illetve vegyipari alapanyag. Ennek a két molekulának a reakciókinetikai és fotokémiai alapkutatását végeztem el, amelynek alig van irodalmi előzménye. Az elemi reakciók és a fotokémiai folyamatok kísérleti vizsgálatát legtöbbször impulzuslézerrel végeztem. Legrészletesebben a két modell-molekula és az OH-gyök gázfázisú elemi reakciójának kinetikáját tanulmányoztam.

Az OH + GVL reakció szobahőmérsékleten mért sebességi együtthatója azt mutatja, hogy a gyűrűs-észter GVL viszonylag nagy sebességgel reagál hidroxilgyökkel, lassabban azonban, mint nyílt szénláncú alifás észterekkel, ami a gyűrűs szerkezet reaktivitást csökkentő hatását mutatja. Megállapítottam, hogy az OH-gyök és GVL reakciójának hőmérsékletfüggése eltér az Arrhenius-törvénytől, a sebességi együttható egyre kevésbé csökken a hőmérséklet csökkenésével. A hőmérsékletfüggés jól leírható egy kétexponenciális sebességi együttható kifejezéssel, szemben a szokásos Arrhenius-egyenlettel. Az OH + ELA reakcióra szobahőmérsékleten meghatározott sebességi együttható alapján megállapítottam, hogy a szokásos empirikus becslési eljárás nagyon pontatlan eredményt ad erre a reakciótípusra. A vizsgált OH-reakciókról korábban nem közöltek kinetikai eredményeket.

Megállapítottam, hogy a GVL abszorpciós spektruma egy széles elnyelési sávval rendelkezik, amelynek maximuma a rövid UV-tartományban található. A GVL fotokémiáját exciplex-lézerekkel, 193 és 248 nm fotolízis hullámhosszon tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy a fotobomlás kvantumhatásfoka lényegesen kisebb 1-nél. Összesen 13 fotolízis terméket azonosítottam, amelyek közül a but-3-én-2-il-formiátnak és az acetaldehidnek meghatároztam a primer termékképződési kvantumhatásfokát. A kísérleti eredmények egy olyan fotokémiai mechanizmust támasztanak alá, amelyben a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok jönnek létre, amelyekből keletkeznek a termékek. Az 1-nél kisebb kvantumhatásfok azzal magyarázható, hogy a biradikálisok visszaalakulhatnak a kiindulási GVL molekulává.

A meghatározott sebességi együtthatók felhasználhatók légkörkémiái és égéskémiai modellszámításokban. Közvetlen gyakorlati jelentősége is lehet az elvégzett motorikus vizsgálatoknak, amelyek azt mutatják, hogy a GVL előnyösen használható dízel-adalékanyagként, mivel jelentősen csökkenti a koromkibocsátását.

ABSTRACT OF THE PHD THESIS BY MÁRIA FARKAS

„Reaction Kinetic and Photochemical Study of γ -Valerolactone and Ethyl Levulinate”

γ -valerolactone (GVL) and ethyl levulinate (ELA) are both promising biofuels and feedstocks for the chemical industry that can be produced from biomass. The thesis presents basic reaction kinetic and photochemical results for these two model molecules that have practically not been studied previously. The experiments of elementary reactions and photochemical processes have been performed in most cases by using pulsed lasers. Kinetics of gas-phase elementary reactions of OH radicals have been investigated in most detail.

The rate coefficient of the reaction $\text{OH} + \text{GVL}$ determined at room temperature has revealed the cyclic-ester GVL molecule to react by relatively high rate with hydroxyl radicals, but the rate is slower compared with the OH-reaction of open-chain aliphatic esters. This result is understood by that the ring-structure of GVL reduces the reactivity toward the OH radical. The temperature dependence of the reaction of OH with GVL has been found to deviate from the Arrhenius-law: the rate coefficient decreases less-and-less with decreasing temperature. The temperature dependence can be well described by a two-exponential rate coefficient expression in contrast to the usual Arrhenius-equation. The rate coefficient of the reaction $\text{OH} + \text{ELA}$ determined at room temperature shows that the usual empirical estimation procedure provides very inaccurate result for this type of reactions. No kinetic result has been reported on the studied OH reactions so far.

The absorption spectrum of GVL has been found to have a wide absorption band with maximum in the short-UV region. The photochemistry of GVL has been studied by using exciplex-lasers at 193 and 248 nm photolysis wavelengths. The overall photodissociation quantum yield has been found significantly less than unity. Altogether 13 photolysis products have been identified and the primary quantum yields of but-3-ene-2-yl-formate and acetaldehyde have been determined. The experiments support a photochemical mechanism in which, following light absorption, the ring structure of the GVL molecule opens at different sites producing different biradicals, which lead then to the formation of different products. The less-than-unity quantum yield can be explained by the reformation of the biradicals to the initial GVL molecule.

The determined rate coefficients can be applied for modelling atmospheric chemistry and combustion processes. The results of engine studies may have direct practical applications as well: GVL can be used as a blend to diesel fuel providing the advantages effect of the reduction of smoke emission.

IRODALOMJEGYZÉK¹⁰

- (**Alonso 2013**) Alonso, D., Wettstein, S. and Dumesic, J. (2013). Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry* 15:584-595.
- (**Alvarez-Idaboy 2004**) Alvarez-Idaboy, J., Cruz-Torres, A., Galano, A. and Ruiz-Santoyo, M. (2004). Structure-reactivity relationship in ketones plus OH reactions: a quantum mechanical and TST approach. *Journal of Physical Chemistry A* 2740-2749.
- (**Ammann 2009**) Ammann, M., Atkinson, R., Cox, R. A., Crowley, J., Jenkin, M. E., Hynes, R., Mellouki, W., Rossi, M. J., Troe, J. and Wallington, T. (2009). IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry - data sheet HO_x_VOC20, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>.
- (**Anastas 2000**) Anastas, P. T. and Warner, J. C. (2000). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- (**Atkinson 1989**) Atkinson, R. (1989). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Chemical Society, American Institute of Physics.
- (**Atkinson 2000**) Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34:2063.
- (**Atkinson 2003**) Atkinson, R. and Arey, J. (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103:4605-4638.
- (**Atkinson 1997**) Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J. (1997). Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26:521-1011.
- (**Atkinson 2004**) Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J. (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume I – gas phase reaction of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4:1461-1738.
- (**Atsumi 2008**) Atsumi, S., Hanai, T. and Liao, J. C. (2008). Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature* 451:86-U13.
- (**Baulch 2005**) Baulch, D. L., Bowman, C. T., Cobos, C. J., Cox, R. A., Just, T., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R. W. and Warnatz, J. (2005). Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34:757-1397.

¹⁰ A hivatkozások listáját az EndNote Web program használatával készítettem. A mintaként választott folyóirat-hivatkozás a Journal of Aerosol Science and Technology által használt formátum.

- (Ben-Dor 2001)** Ben-Dor, G., Igra, O., Elperin, T. and Lifshitz, A. (2001). *Handbook of Shock Waves III*. Academic Press, Boston, Massachusetts, USA.
- (Bentz 2007)** Bentz, T., Giri, B. R., Hippler, H., Olzmann, M., Striebel, F. and Szőri, M. (2007). Reaction of hydrogen atoms with propyne at high temperatures: an experimental and theoretical study. *Journal of Physical Chemistry A* 111:3812-3818.
- (Bereczky 2014)** Bereczky, Á., Lukács, K., Farkas, M. and Dóbbé, S. (2014). Effect of gamma-valerolactone blending on engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions in a diesel engine. *Natural Resources*, közlésre elfogadva, 2014. január 26.
- (Bereczky 2013)** Bereczky, Á., Lukács, K., Farkas, M. and Dóbbé, S. (2013). Study of γ -valerolactone as a diesel blend: engine performance and emission characteristics. *Proceedings of European Combustion Meeting ECM 2013*, Lund, Sweden, ISBN 978-991-637-2151-2159, P3-37.
- (Blitz 2002)** Blitz, M., Heard, D. and Pilling, M. (2002). OH formation from $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$: a convenient experimental marker for the acetyl radical. *Chemical Physics Letters* 365:374-379.
- (Bond 2013)** Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Karcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G. and Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118:5380-5552.
- (Brody 2011)** Brody, H., Grayson, M., Scully, T. and Dadley-Moore, D. (2011). Biofuels. *Nature* 474:S1-S25.
- (Brown 2001)** Brown, S. S., Burkholder, J. B., Talukdar, R. K. and Ravishankara, A. R. (2001). Reaction of hydroxyl radical with nitric acid: insights into its mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* 105:1605-1614.
- (Brown 1999)** Brown, S. S., Talukdar, R. K. and Ravishankara, A. R. (1999). Reconsideration of the rate constant for the reaction of hydroxyl radicals with nitric acid. *Journal of Physical Chemistry A* 103:3031-3037.
- (Burkholder 1993)** Burkholder, J. B., Talukdar, R. K., Ravishankara, A. R. and Solomon, S. (1993). Temperature dependence of the HNO_3 UV absorption cross-sections. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98:22937-22948.
- (Calvert 1967)** Calvert, J. G. and Pitts, J. N. (1967). *Photochemistry*. Wiley, New York, London, Sydney.
- (Carl 2007)** Carl, S., Vereecken, L. and Peeters, J. (2007). Kinetic parameters for gas-phase reactions: experimental and theoretical challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4071-4084.

(Carr 2008) Carr, S. A., Baeza-Romero, M. T., Blitz, M. A., Price, B. J. S. and Seakins, P. W. (2008). Ketone photolysis in the presence of oxygen: a useful source of OH for flash photolysis kinetics experiments. *International Journal of Chemical Kinetics* 40:504-514.

(Christensen 2011) Christensen, E., Williams, A., Paul, S., Burton, S. and McCormick, R. L. (2011). Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components. *Energy & Fuels* 25:5422-5428.

(Christensen 2000) Christensen, L. K., Ball, J. C. and Wallington, T. J. (2000). Atmospheric oxidation mechanism of methyl acetate. *Journal of Physical Chemistry A* 104:345-351.

(Cordova-Gomez 2012) Cordova-Gomez, M., Iuga, C. and Raul Alvarez-Idaboy, J. (2012). Mechanisms and rate constants in the atmospheric oxidation of saturated esters by hydroxyl radicals: a theoretical study. *International Journal of Quantum Chemistry* 112:3508-3515.

(Coyle 1978) Coyle, J. D. (1978). Photochemistry of carboxylic acid derivatives. *Chemical Reviews* 78:97-123.

(Cvitas 2005) Cvitas, T., Klasinc, L., Kezele, N., McGlynn, S. P. and Pryor, W. A. (2005). New directions: How dangerous is ozone? *Atmospheric Environment* 39:4607-4608.

(Davis 2005) Davis, M. E., Drake, W., Vimal, D. and Stevens, P. S. (2005). Experimental and theoretical studies of the kinetics of the reactions of OH and OD with acetone and acetone-d₆ at low pressure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 176:162-171.

(Demeter 2013) Demeter, A. (2013). személyes közlés.

(Deters 1998) Deters, R., Otting, M., Wagner, H. G., Temps, F., László, B., Dóbbé, S. and Bérces, T. (1998). A direct investigation of the reaction $\text{CH}_3 + \text{OH}$: overall rate constant and CH_2 formation at $T = 298 \text{ K}$. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 102:58-72.

(Devolder 2006) Devolder, P., Dusanter, S., Lemoine, B. and Fittschen, C. (2006). About the co-product of the OH radical in the reaction of acetyl with O_2 below atmospheric pressure. *Chemical Physics Letters* 417:154-158.

(Dillon 2005) Dillon, T. J., Holscher, D., Sivakumaran, V., Horowitz, A. and Crowley, J. N. (2005). Kinetics of the reactions of HO with methanol (210-351 K) and with ethanol (216-368 K). *Physical Chemistry Chemical Physics* 7:349-355.

(Dinya 2010) Dinya, L. (2010). Biomassza alapú energiatermelés és fenntartható energiagazdálkodás. *Magyar Tudomány* 171:912.

(Dóbbé 1989) Dóbbé, S., Khachatryan, L. and Bérces, T. (1989). Kinetics of reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic-aldehydes. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 93:847-852.

(El Boudali 1996) El Boudali, A., Le Calve, S., Le Bras, G. and Mellouki, A. (1996). Kinetic studies of OH reactions with a series of acetates. *Journal of Physical Chemistry* 12364-12368.

(European Commission 2011) European Commission (2011). Bio-based economy in Europe: state of play and future potential, European Commission, Brussels.

(Fábos 2009) Fábos, V. (2009). A gamma-valerolakton, és előállítása a levulinsav katalitikus transzfer hidrogénbevezésével, Eötvös Loránd Tudományegyetem, PhD értekezés.

(Fagan 2006) Fagan, P. J. and Manzer, L. E. (2006). Preparation of levulinic acid esters and formic acid esters from biomass and olefines, U.S. Patent 7,153,996 B2.

(Farkas 2005) Farkas, E. (2005). Az acetón és az acetónilgyök néhány légkörkémiai fontos elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés.

(Farkas 2011a) Farkas, M., Illés, A., Petri, B. and Dóbbé, S. (2011). Direct rate constant for the reaction of OH radicals with the biofuel molecule ethyl levulinate. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 104:251-257.

(Farkas 2014) Farkas, M., Szabó, E., Zsibrita, D., Dóbbé, S. and Lendvay, G. (2014). Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with gamma-valerolactone in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, közzésre előkészítve, a benyújtás várható ideje: 2014. április.

(Farkas 2011b) Farkas, M., Szabó, E., Zügner, G. L., Zsibrita, D., Illés, Á., Petri, B. and Dóbbé, S. (2011). Kinetic studies of second generation biofuels. *Proceedings of European Combustion Meeting ECM 2011*, Cardiff, United Kingdom, P310.

(Fernandes 2003) Fernandes, R. X. F. (2003). Shock tube investigations of the reaction kinetics of small unsaturated hydrocarbon species, Karlsruhe Institute of Technology, PhD dissertation.

(Finlayson-Pitts 2000) Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments, and applications*. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York.

(Fitzpatrick 1997) Fitzpatrick, S. W. (1997). Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials, U.S. Patent 5, 608, 105.

(Gaffney 2009) Gaffney, J. and Marley, N. (2009). The impacts of combustion emissions on air quality and climate - from coal to biofuels and beyond. *Atmospheric Environment* 43:23-36.

(Gardiner 2000) Gardiner, W. C. (2000). *Gas-Phase Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, New York.

(Gierczak 2003) Gierczak, T., Gilles, M. K., Bauerle, S. and Ravishankara, A. R. (2003). Reaction of hydroxyl radical with acetone. 1. Kinetics of the reactions of OH, OD, and ¹⁸OH with acetone and acetone-d₆. *Journal of Physical Chemistry A* 107:5014-5020.

(Goshima 1999) Goshima, T., Itoh, Y., Kojima, M. and Karatsu, T. (1999). Steric effect on photochemistry of benzyl ester derivatives 2. Effects of substituents and oxygen on photolysis of alpha-methyl-substituted benzyl alkanoates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 127:75-81.

(Graedel 1986) Graedel, T. E. and McGill, R. (1986). Degradation of materials in the atmosphere. *Environmental Science & Technology* 20:1093-1100.

(Gurbuz 2013) Gurbuz, E., Gallo, J., Alonso, D., Wettstein, S., Lim, W. and Dumesic, J. (2013). Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in gamma-valerolactone. *Angewandte Chemie-International Edition* 52:1270-1274.

(Hall 1992) Hall, J. V., Winer, A. M., Kleinman, M. T., Lurmann, F. W., Brajer, V. and Colome, S. D. (1992). Valuing the health benefits of clean-air. *Science* 255:812-817.

(Harries 1903) Harries, C. (1903). Über oxydationen mittels ozon. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 36, 2:1933-1936.

(Hayes 2009) Hayes, D. (2009). An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today* 138-151.

(Hayes 2005) Hayes, D. J., Fitzpatrick, S. W., Hayes, M. H., Ross, J. R. H. and Kamm, M. (2005). *Biorefineries: Industrial Processes and Products*. Wiley, Weinheim.

(Heard 2003) Heard, D. and Pilling, M. (2003). Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chemical Reviews* 103:5163-5198.

(Henon 2003) Henon, E., Canneaux, S., Bohr, F. and Dobe, S. (2003). Features of the potential energy surface for the reaction of OH radical with acetone. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5:333-341.

(Horváth 2010) Horváth, I. T. (2010). Gamma-valerolakton, a fenntartható vegyipar egyik lehetséges folyékony alapanyaga. *Magyar Tudomány* 3:275-279.

(Horváth 2008) Horváth, I., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L. and Mika, L. (2008). Gamma-valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry* 238-242.

(Howard 1979) Howard, C. J. (1979). Kinetic Measurements Using Flow Tubes. *Journal of Physical Chemistry* 83:1.

(Hoyer mann 1975) Hoyer mann, K. H. (1975). *Physical chemistry - an advanced treatise VIB Kinetics of gas reactions*, Academic Press, New York.

(Illés 2013) Illés, Á. (2013). személyes közlés, készülő PhD értekezés.

(Iranpoor 1999) Iranpoor, N., Shekarriz, M. (1999). Catalytic esterification of alcohols, carboxylic acids and transesterification reactions with cerium(IV) triflate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 72:455-458.

(Jablonkai 2013) Jablonkai, I. (2013). Nem publikált eredmények.

(Jaegle 2001) Jaegle, L., Jacob, D. J., Brune, W. H. and Wennberg, P. O. (2001). Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere. *Atmospheric Environment* 35:469-489.

(Jasper 2007) Jasper, A. W., Klippenstein, S. J., Harding, L. B. and Ruscic, B. (2007). Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition. *Journal of Physical Chemistry A* 111:3932-3950.

(Kohse-Hoeinghaus 2010) Kohse-Hoeinghaus, K., Osswald, P., Cool, T. A., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C. K. and Westmoreland, P. R. (2010). Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel. *Angewandte Chemie-International Edition* 49:3572-3597.

(Kovács 2006) Kovács, G. (2006). Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés.

(Kurylo 2003) Kurylo, M. J. and Orkin, V. L. (2003). Determination of atmospheric lifetimes via the measurement of OH radical kinetics. *Chemical Reviews* 103:5049-5076.

(Kwok 1995) Kwok, E. and Atkinson, R. (1995). Estimation of hydroxyl radical reaction-rate constants for gas-phase organic-compounds using a structure-reactivity relationship - an update. *Atmospheric Environment* 1685-1695.

(Lam 2012a) Lam, K.-Y., Davidson, D. F. and Hanson, R. K. (2012). High-temperature measurements of the reactions of OH with a series of ketones: acetone, 2-butanone, 3-pentanone, and 2-pentanone. *Journal of Physical Chemistry A* 116:5549-5559.

(Lam 2012b) Lam, K.-Y., Davidson, D. F. and Hanson, R. K. (2012). High-temperature measurements of the reactions of OH with small methyl esters: methyl formate, methyl acetate, methyl propanoate, and methyl butanoate. *Journal of Physical Chemistry A* 116:12229-12241.

(Le Calvé 1998) Le Calvé, S., Hitier, D., Le Bras, G. and Mellouki, A. (1998). Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones. *Journal of Physical Chemistry A* 4579-4584.

(Le Calvé 1997) Le Calvé, S., Le Bras, G. and Mellouki, A. (1997). Kinetic studies of OH reactions with a series of methyl esters. *Journal of Physical Chemistry A* 101:9137-9141.

(Lendvay 2013) Lendvay, G. (2013). Nem publikált eredmények.

(Lewis 2005) Lewis, A., Hopkins, J., Carpenter, L., Stanton, J., Read, K. and Pilling, M. (2005). Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in North Atlantic marine air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5:1963-1974.

(Lu 2010) Lu, K. W., Matsui, H., Huang, C. L., Raghunath, P., Wang, N. S. and Lin, M. C. (2010). Shock tube study on the thermal decomposition of CH₃OH. *Journal of Physical Chemistry A* 114:5493-5502.

(Lujaji 2010) Lujaji, F., Bereczky, A. and Mbarawa, M. (2010). Performance evaluation of fuel blends containing croton oil, butanol, and diesel in a compression ignition engine. *Energy & Fuels* 24:4490-4496.

(Lujaji 2011) Lujaji, F., Kristof, L., Bereczky, A. and Mbarawa, M. (2011). Experimental investigation of fuel properties, engine performance, combustion and emissions of blends containing croton oil, butanol, and diesel on a CI engine. *Fuel* 90:505-510.

(Luo 2003) Luo, Y.-R. (2003). *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington DC.

(Mehdi 2008) Mehdi, H., Fábos, V., Tuba, R., Bodor, A., Mika, L. and Horváth, I. (2008). Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: from sucrose to levulinic acid, gamma-valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes. *Topics in Catalysis* 49-54.

(Mellouki 2003) Mellouki, A., Le Bras, G. and Sidebottom, H. (2003). Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase. *Chemical Reviews* 5077-5096.

(Mészáros 1997) Mészáros, E. (1997). *Levegőkémia*. Veszprémi Egyetemi Könyvkiadó.

(Nádasdi 2007) Nádasdi, R., Kovács, G., Szilágyi, I., Demeter, A., Dóbbé, S., Bérces, T. and Márta, F. (2007). Exciplex laser photolysis study of acetone with relevance to tropospheric chemistry. *Chemical Physics Letters* 440:31-35.

(Nádasdi 2010) Nádasdi, R., Zügner, G. L., Farkas, M., Dóbbé, S., Maeda, S. and Morokuma, K. (2010). Photochemistry of methyl ethyl ketone: quantum yields and S1/S0-diradical mechanism of photodissociation. *Chemphyschem* 11:3883-3895.

(Pang 2012) Pang, G. A., Hanson, R. K., Golden, D. M. and Bowman, C. T. (2012). Rate constant measurements for the overall reaction of OH + 1-butanol → products from 900 to 1200 K. *Journal of Physical Chemistry A* 116:2475-2483.

(Perry 1997) Perry, R. H. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook*. — 7th ed. The McGraw-Hill Companies, Inc.

(Pilling 1995) Pilling, M. J., Seakins, P. W. (1995). *Reakciókinetika*. Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest.

(Rienstra-Kiracofe 2000) Rienstra-Kiracofe, J. C., Allen, W. D. and Schaefer, H. F. (2000). The C₂H₅ + O₂ reaction mechanism: high-level ab initio characterizations. *Journal of Physical Chemistry A* 104:9823-9840.

(Sander 2011) Sander, S. P., Friedl, R. R., Barker, J. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Wine, P. H., Abbatt, J. P. D., Burkholder, J. B., Kolb, C. E., Moortgat, G. K., Huie, R. E. and Orkin, V. L. (2011). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL Publication 10-6* Evaluation Number 17.

(Sharma 2008) Sharma, Y. C., Singh, B. and Upadhyay, S. N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* 87:2355-2373.

(Simonaitis 1968) Simonaitis, R. and Pitts, J. N., Jr. (1968). Molecular structure and photochemical reactivity. VI. photochemistry of γ -butyrolactone in the liquid phase. *Journal of the American Chemical Society* 90:6:1389-1394.

(Simonaitis 1969) Simonaitis, R. and Pitts, J. N., Jr. (1969). Wavelength and methyl substituent effects in the photochemistry of lactones in the liquid phase. *Journal of the American Chemical Society* 91:1.

(Simonaitis 1971) Simonaitis, R. and Pitts, J. N., Jr. (1971). The photodecomposition of γ -butyrolactone in the vapor phase. *The Journal of Physical Chemistry* 75 (18):2733-2737.

(Singh 2004) Singh, H., Salas, L., Chatfield, R., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M., Field, B., Jacob, D., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, J., Avery, M., Sandholm, S. and Fuelberg, H. (2004). Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109:D15S07.

(Sivaramakrishnan 2011) Sivaramakrishnan, R., Su, M. C., Michael, J. V., Klippenstein, S. J., Harding, L. B. and Ruscic, B. (2011). Shock tube and theoretical studies on the thermal decomposition of propane: evidence for a roaming radical channel. *Journal of Physical Chemistry A* 115:3366-3379.

(Smith 2002) Smith, I. and Ravishankara, A. (2002). Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical. *Journal of Physical Chemistry A* 4798-4807.

(Sternberg 1962) Sternberg, J. C., Gallaway, W. S. and Jones, D. T. L. (1962). The mechanisms of response of flame ionizations detectors. *Gas Chromatography* 231-267.

(Stocker 2013) Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tingor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Naurek, A., Xia, Y., Bex, U. and Midgley, P. M. (2013). IPCC 2013 Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I. to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA, 1535.

(Stuhl 1972) Stuhl, F. (1972). Pulsed vacuum-uv photochemical reactions of OH with H₂, D₂ and CO using a resonance-fluorescent detection method. *Journal of Chemical Physics* 57:3671.

(Suginome 2010) Suginome, H. (2010). *Photochemistry of esters, lactones and their thio analogues*. John Wiley & Sons Ltd.

(Szabó 2011) Szabó, E., Djehiche, M., Riva, M., Fittschen, C., Coddeville, P., Sarzynski, D., Tomas, A. and Dóbé, S. (2011). Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals. *Journal of Physical Chemistry A* 115:9160-9168.

- (Szabó 2008)** Szabó, E., Zügner, G., Szilágyi, I., Dóbé, S., Bérces, T. and Márta, F. (2008). Direct kinetic study of the reaction of OH radicals with methyl-ethyl-ketone. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 95:365-371.
- (Taatjes 2006)** Taatjes, C. (2006). Uncovering the fundamental chemistry of alkyl plus O₂ reactions via measurements of product formation. *Journal of Physical Chemistry A* 110:4299-4312.
- (Talukdar 2003)** Talukdar, R. K., Gierczak, T., McCabe, D. C. and Ravishankara, A. R. (2003). Reaction of hydroxyl radical with acetone. 2. Products and reaction mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* 107:5021-5032.
- (Tilman 2001)** Tilman, D., Reich, P. B., Knops, J., Wedin, D., Mielke, T. and Lehman, C. (2001). Diversity and productivity in a long-term grassland experiment. *Science* 294:843-845.
- (Tollefson 2008)** Tollefson, J. (2008). Advanced biofuels face an uncertain future. *Nature* 670-671.
- (Tollefson 2013)** Tollefson, J. (2013). Soot a major contributor to climate change. *Nature News* doi:10.1038/nature.2013.12225.
- (Tuck 2012)** Tuck, C. O., Perez, E., Horvath, I. T., Sheldon, R. A. and Poliakoff, M. (2012). Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science* 337:695-699.
- (Turányi 2002)** Turányi, T., Zalotai, L., Dóbé, S. and Bérces, T. (2002). Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data on methane flame simulation results. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4:2568-2578.
- (Turnipseed 1992)** Turnipseed, A. A., Vaghjiani, G. L., Thompson, J. E. and Ravishankara, A. R. (1992). Photodissociation of HNO₃ at 193, 222, and 248 nm - products and quantum yields. *Journal of Chemical Physics* 96:5887-5895.
- (Turns 2000)** Turns, S. R. (2000). *An Introduction to combustion: concepts and applications*. McGraw-Hill, Boston, New York.
- (Vandenberk 2002)** Vandenberk, S., Vereecken, L. and Peeters, J. (2002). The acetic acid forming channel in the acetone plus OH reaction: a combined experimental and theoretical investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4:461-466.
- (Vasu 2010)** Vasu, S. S., Davidson, D. F., Hanson, R. K. and Golden, D. M. (2010). Measurements of the reaction of OH with n-butanol at high-temperatures. *Chemical Physics Letters* 497:26-29.
- (Vasvári 2001)** Vasvári, G., Szilágyi, I., Bencsura, A., Dóbé, S., Bérces, T., Henon, E., Canneaux, S. and Bohr, F. (2001). Reaction and complex formation between OH radical and acetone. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3:551-555.
- (Wallington 1987)** Wallington, T. J. and Kurylo, M. J. (1987). Flash-photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of aliphatic-ketones over the temperature-range 240-440 K. *Journal of Physical Chemistry* 5050-5054.

(Warnatz 2001) Warnatz, J., Maas, U. and Dibble, R. W. (2001). *Combustion: physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer-Verlag, Heidelberg, New-York.

(Warneck 2000) Warneck, P. (2000). *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press.

(Wayne 2000) Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of the atmosphere*. Oxford Press, New York.

(Westbrook 2013) Westbrook, C. K. (2013). Biofuel combustion. *Annual Reviews of Physical Chemistry* 64:201-219.

(Wollenhaupt 2000a) Wollenhaupt, M. and Crowley, J. N. (2000). Kinetic studies of the reactions $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{products}$, $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{products}$, and $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3$, over a range of temperature and pressure. *Journal of Physical Chemistry A* 104:6429-6438.

(Wollenhaupt 2000b) Wollenhaupt, M., Carl, S. A., Horowitz, A. and Crowley, J. N. (2000). Rate coefficients for reaction of OH with acetone between 202 and 395 K. *Journal of Physical Chemistry A* 104:2695-2705.

(Xia 2001) Xia, W. and Lin, M. (2001). A multifacet mechanism for the $\text{OH} + \text{HNO}_3$ reaction: an ab initio molecular orbital/statistical theory study. *Journal of Chemical Physics* 114:4522-4532.

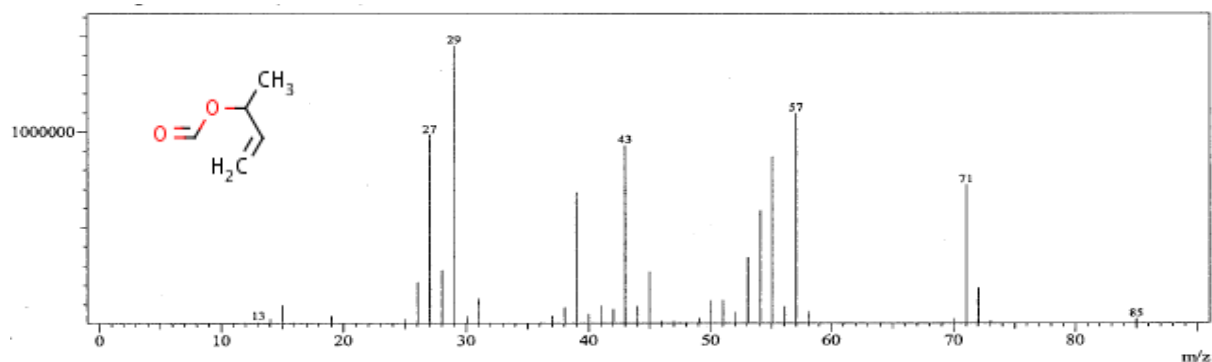
(Zádor 2013) Zádor, J., Huang, H., Welz, O., Zetterberg, J., Osborn, D. L. and Taatjes, C. A. (2013). Directly measuring reaction kinetics of QOOH - a crucial but elusive intermediate in hydrocarbon autoignition. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15:21103-21103.

(Zhang 2010) Zhang, Y. and Boehman, A. L. (2010). Oxidation of 1-butanol and a mixture of n-heptane/1-butanol in a motored engine. *Combustion and Flame* 157:1816-1824.

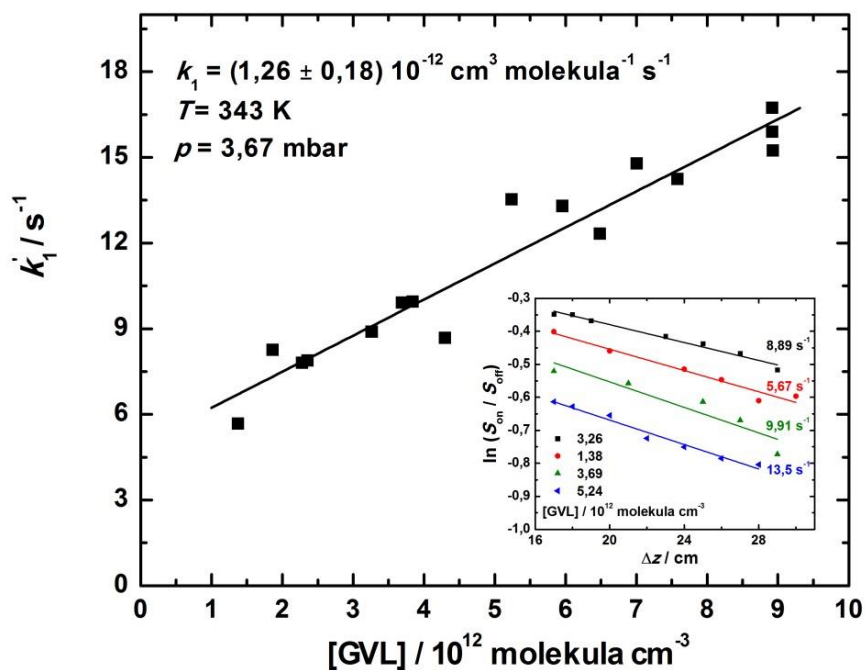
(Zhou 2011) Zhou, C. W., Simmie, J. M. and Curran, H. J. (2011). Rate constants for hydrogen-abstraction by (O) over dotH from n-butanol. *Combustion and Flame* 158:726-731.

(Zügner 2012) Zügner, G. L. (2012). Az éghajlatváltozás és a légkör kémiájának kapcsolata: néhány fluor- és oxigéntartalmú szerves molekula reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés.

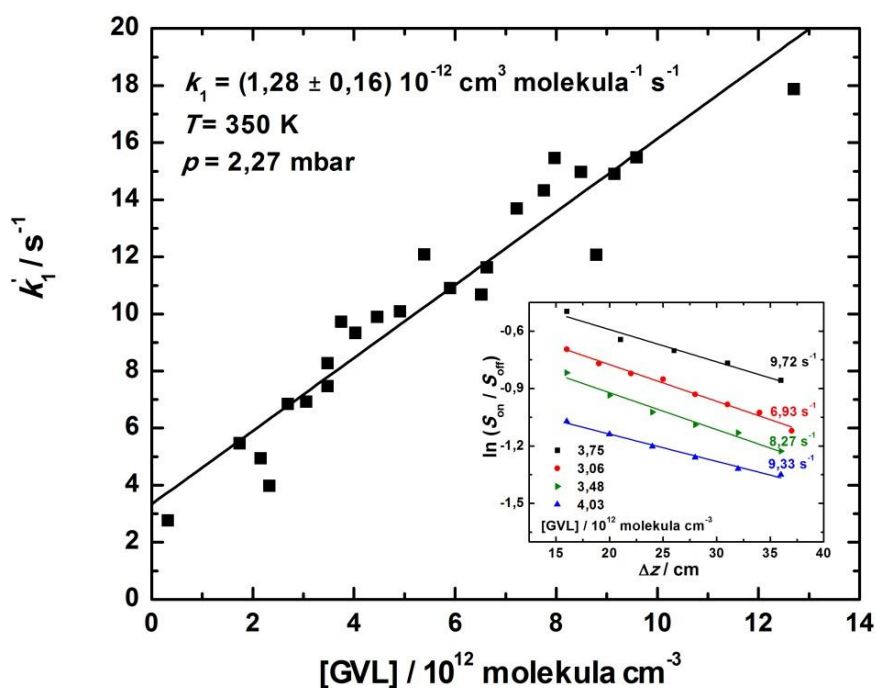
FÜGGELÉK



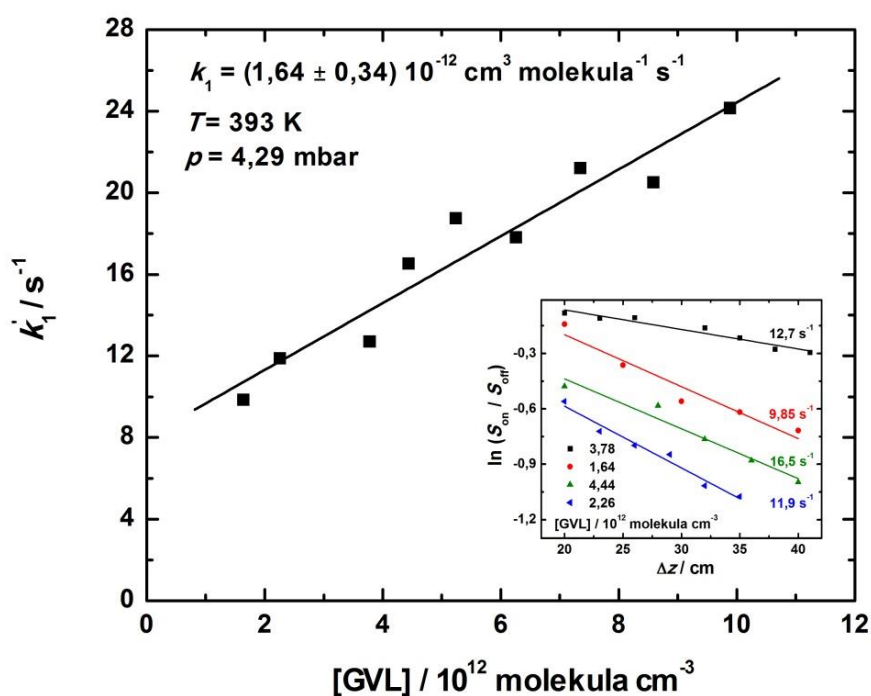
F.1. ábra. A but-3-én-2-il-formiát tömegspektruma.



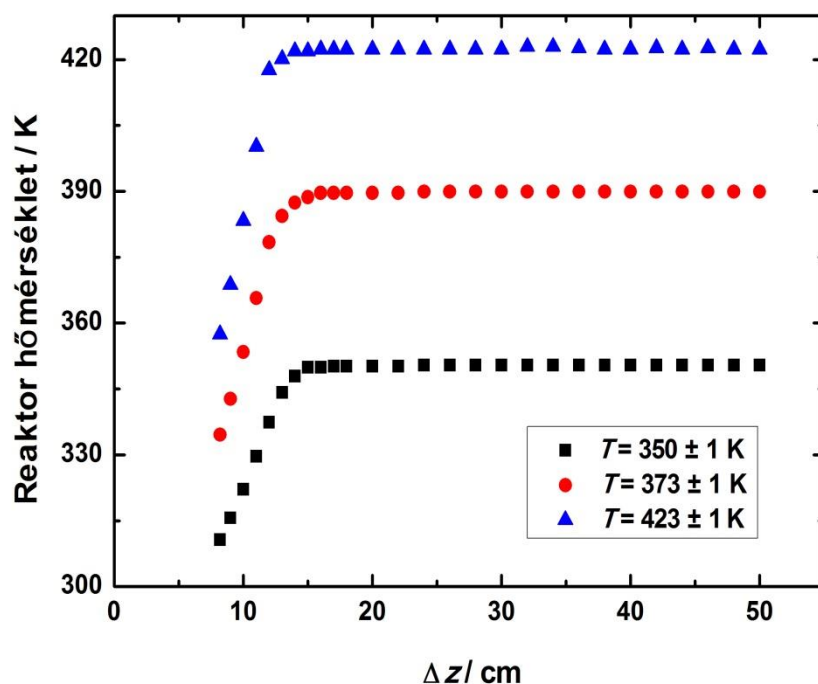
F.2. ábra. Az $OH + GVL$ (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a gyorsáramlásos kísérleti módszerrel ($T = 343\ K$ és $p = 3.67\ mbar$).



F.3. ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a gyorsáramlásos kísérleti módszerrel ($T = 350 \text{ K}$ és $p = 2,27 \text{ mbar}$).



F.4. ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a gyorsáramlásos kísérleti módszerrel ($T = 393 \text{ K}$ és $p = 4,29 \text{ mbar}$).



F.5. ábra. A DF reaktor hőmérsékleti profilja, (a megadott értékek az állandó hőmérsékletű szakaszra vonatkoznak).

$T = 300 \pm 4 \text{ K}; p = 2,95 \pm 0,40 \text{ mbar}$					
Mérés sorsz.	[GVL] / $10^{12} \text{ molekula cm}^{-3}$	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / $10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$	k_w / s^{-1}
1	5,39	9,33	395,1	1,7	4,43
2	3,39	4,35	405,3	1,7	8,46
3	8,77	11,6	503,7	1,2	6,68
4	7,02	7,36	315,7	1,9	8,81
5	3,07	5,20	316,1	2,1	6,45
6	7,24	7,37	402,6	1,5	11,0
7	5,11	9,72	396,1	1,5	6,94
8	3,44	6,00	410,7	1,8	6,42
9	8,63	10,6	421,0	1,8	10,2
10	5,66	6,33	413,0	2,0	11,6
11	10,63	14,3	437,9	0,7	9,68
12	0,53	1,09	413,7	0,8	2,17
13	0,44	0,44	408,7	0,8	3,42
14	0,47	1,72	409,7	1,8	13,1
15	11,78	20,3	416,2	1,4	7,22
16	4,15	7,01	419,5	1,1	9,74
17	1,77	2,03	415,5	1,3	6,85
18	11,86	16,2	413,7	0,8	12,0

19	7,03	8,89	411,7	1,3	7,00
20	11,06	14,9	412,9	1,1	4,23
21	5,76	3,01	415,1	1,4	5,91
22	4,05	5,65	410,7	1,0	7,40
23	11,82	11,7	425,5	1,6	7,13
24	7,85	10,7	416,5	1,0	6,98
25	3,33	5,91	409,3	1,5	4,06
26	11,58	16,2	413,6	1,1	2,77
27	1,16	1,33	406,0	1,2	5,90

F.1. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatokor ($T = 300$ K és $p = 2,95$ mbar).

$T = 297 \pm 2$ K; $p = 5,52 \pm 0,28$ mbar					
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}
1	2,69	2,33	207,2	2,3	5,66
2	3,35	3,28	204,5	2,3	3,94
3	3,15	4,10	208,8	2,6	3,42
4	1,21	1,86	206,3	2,3	4,05
5	2,83	4,98	204,9	1,6	1,29
6	2,72	3,75	205,3	2,3	4,04
7	5,49	6,05	205,8	2,0	3,26
8	2,44	2,34	204,2	1,3	4,76
9	5,27	4,06	204,8	2,6	1,10
10	2,63	2,49	204,7	2,3	2,84
11	5,68	6,68	202,8	1,3	1,81
12	9,11	11,2	199,5	2,2	14,2
13	8,87	12,2	202,6	2,2	16,1

F.2. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatokor ($T = 297$ K és $p = 5,52$ mbar).

$T = 343 \pm 1$ K; $p = 3,67 \pm 0,30$ mbar					
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}
1	5,24	13,5	507,5	3,5	44,4
2	3,26	8,89	505,9	3,4	43,2
3	2,28	7,80	513,3	4,0	26,6
4	1,86	8,25	506,6	2,7	52,8
5	1,38	5,67	499,9	3,1	56,0
6	8,93	15,2	506,1	3,9	27,0
7	6,49	12,3	508,6	2,9	23,8

8	2,36	7,88	508,0	3,1	28,2
9	7,00	14,8	510,4	3,3	43,9
10	3,69	9,91	512,9	4,5	31,4
11	7,58	14,2	511,7	6,5	15,1
12	8,92	15,9	501,7	3,0	69,4
13	4,30	8,68	515,3	4,6	71,2
14	8,92	16,7	512,1	4,0	88,0
15	5,96	13,3	504,3	4,4	59,9
16	3,84	9,94	493,0	3,9	89,0

F.3. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatakor ($T = 343$ K és $p = 3,67$ mbar).

$T = 350 \pm 1$ K; $p = 2,27 \pm 0,24$ mbar					
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1 [?] / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}
1	5,90	10,9	482,5	0,8	4,90
2	3,48	7,47	469,6	0,9	6,51
3	2,69	6,85	465,6	1,2	6,24
4	7,76	14,3	493,9	1,0	3,40
5	4,03	9,33	483,8	0,8	3,90
6	6,52	10,7	491,0	1,0	4,51
7	4,91	10,1	487,2	1,4	2,78
8	0,32	2,76	445,2	1,4	8,48
9	12,70	17,9	494,1	1,5	8,69
10	8,29	12,1	484,4	0,8	8,48
11	4,46	9,89	485,9	1,0	8,90
12	3,48	8,27	479,3	0,7	6,35
13	2,33	3,97	479,9	0,8	4,29
14	7,22	13,7	453,7	1,3	2,26
15	8,49	15,0	505,9	1,2	9,57
16	9,59	15,5	496,3	0,9	11,9
17	7,97	17,9	503,2	1,1	9,29
18	5,39	12,1	497,7	0,9	10,2
19	3,06	6,93	485,0	1,5	9,11
20	2,16	4,94	486,9	1,2	9,09
21	1,74	5,47	488,1	1,2	7,05
22	9,15	14,9	510,4	1,1	16,8
23	6,63	11,6	505,5	1,3	5,78
24	3,75	9,72	498,2	1,1	9,33

F.4. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatakor ($T = 350$ K és $p = 2,27$ mbar).

$T = 373 \pm 1 \text{ K}; p = 3,76 \pm 0,42 \text{ mbar}$					
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}
1	6,57	11,1	534,6	3,3	55,0
2	4,44	8,17	531,1	4,1	23,9
3	3,16	6,50	540,8	4,3	33,8
4	2,49	4,22	541,0	3,4	31,1
5	1,93	2,59	593,6	2,3	15,7
6	9,56	14,6	530,5	3,7	50,6
7	7,03	11,1	537,0	4,1	30,1
8	3,77	7,71	551,0	3,7	63,5
9	7,26	10,4	543,7	4,1	47,6
10	5,51	9,20	543,8	3,9	61,9
11	6,20	10,6	533,8	4,1	18,5
12	4,55	7,00	537,4	4,3	49,8

F.5. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatokor ($T = 373 \text{ K}$ és $p = 3,76 \text{ mbar}$).

$T = 393 \pm 1 \text{ K}; p = 4,29 \pm 0,32 \text{ mbar}$					
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}
1	1,64	9,85	498,1	2,4	3,60
2	2,32	11,4	496,0	2,3	12,9
3	3,81	12,4	497,1	2,8	8,32
4	4,44	16,5	507,6	2,6	7,38
5	5,24	18,8	514,8	2,1	16,8
6	6,23	17,5	506,6	2,1	16,5
7	7,35	21,2	505,4	3,5	7,96
8	8,37	13,7	514,0	2,7	10,2
9	9,89	24,2	521,0	1,3	32,7

F.6. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatokor ($T = 393 \text{ K}$ és $p = 4,29 \text{ mbar}$).

$T = 423 \pm 1 \text{ K}; p = 5,12 \pm 0,36 \text{ mbar}$					
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{12} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	v_{lin} / cm s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}	k_w / s^{-1}
1	4,14	13,1	449,1	3,7	9,47
2	5,78	17,6	448,2	4,1	21,3
3	6,70	18,6	446,5	4,1	24,2
4	2,27	8,29	445,5	3,6	14,5
5	2,39	7,40	444,3	3,4	15,3

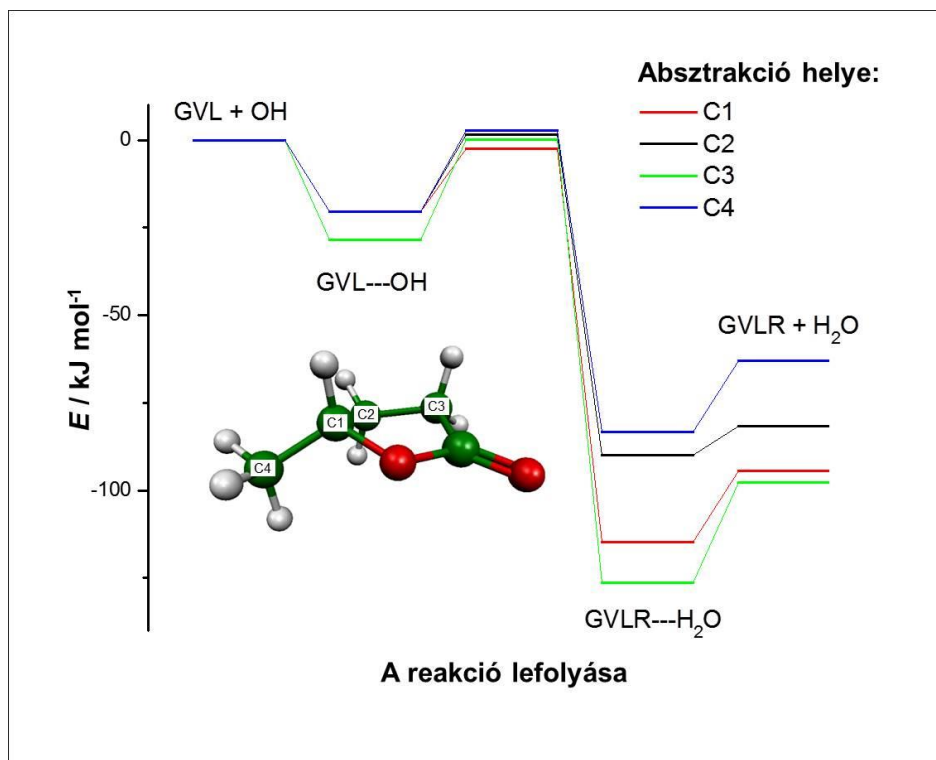
6	2,83	8,13	455,8	3,1	21,6
7	3,26	10,9	445,8	4,5	17,4
8	3,30	10,3	438,3	3,2	6,66
9	8,11	20,1	458,0	4,0	19,2
10	8,30	20,8	452,0	3,3	16,7
11	8,58	25,9	445,8	4,2	14,4
12	9,22	25,0	457,2	4,5	12,8
13	9,91	22,6	451,7	4,5	8,85

F.7. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció gyorsáramlásos kísérleti módszerrel végzett vizsgálatokor ($T = 423$ K és $p = 5,12$ mbar).

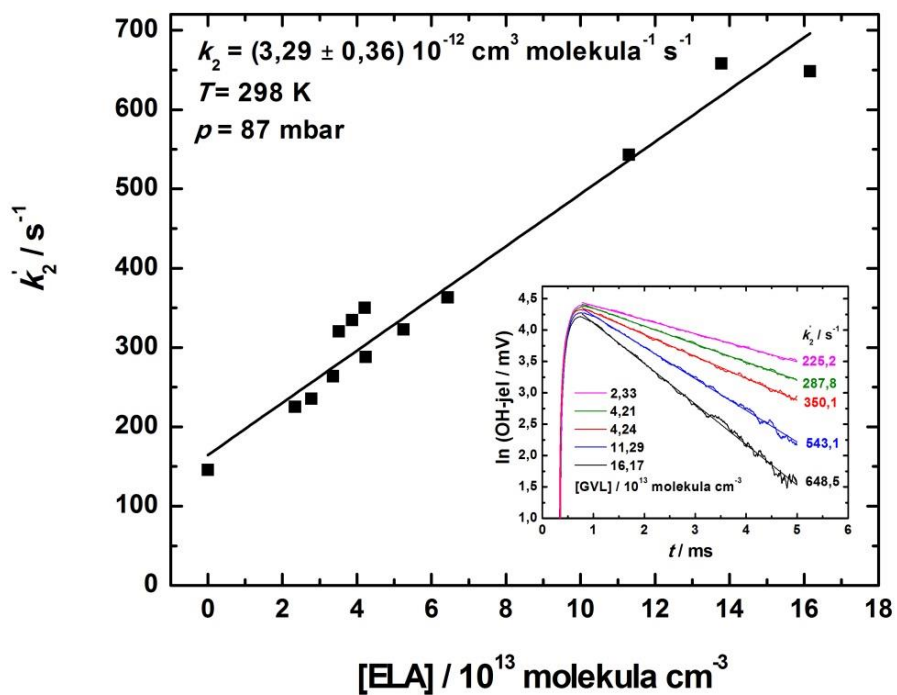
$T = 297 \pm 2$ K; $p = 91 \pm 10$ mbar			
Mérés sorsz.	[GVL] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}
1	0,00	175,6	4,3
2	36,21	578,0	
3	18,12	448,3	
4	10,99	339,2	
5	8,58	294,1	
6	4,82	234,4	
7	3,11	205,8	
8	0,00	169,1	3,0
9	22,97	469,0	
10	8,66	294,7	
11	6,86	263,5	
12	4,71	241,2	
13	3,59	215,6	
14	2,84	211,6	
15	0,00	162,1	2,1
16	27,76	403,3	
17	12,14	274,7	
18	8,87	247,6	
19	5,57	220,3	
20	4,59	218,4	
21	17,45	308,7	
22	5,01	206,9	
23	0,00	149,8	3,2
24	27,71	386,8	
25	23,93	449,6	
26	20,90	415,0	
27	0,00	154,8	7,2
28	32,70	502,8	

29	0,00	177,5	3,8
30	22,84	412,1	
31	21,28	432,4	
32	9,15	284,0	
33	6,44	258,1	
34	4,31	232,9	
35	3,57	212,4	
36	2,83	202,5	
37	0,00	153,0	3,2
38	23,34	358,2	
39	15,42	310,9	
40	9,53	255,1	
41	6,68	221,0	
42	5,12	201,8	
43	5,75	195,8	
44	0,00	155,6	2,3
45	39,23	603,4	
46	33,55	549,5	
47	14,22	318,0	
48	0,00	161,9	3,3
49	16,26	392,7	
50	18,34	405,5	
51	8,32	282,9	
52	7,00	251,9	
53	4,08	218,8	
54	2,86	199,9	
55	0,00	159,3	6,5
56	25,92	441,4	
57	0,00	152,1	5,4
58	18,06	368,1	
59	21,22	419,4	
60	9,36	251,9	
61	9,07	250,2	
62	4,78	212,6	
63	3,95	203,5	
64	0,00	141,1	5,7
65	25,48	381,5	
66	22,32	416,7	
67	19,76	417,9	
68	17,68	423,2	

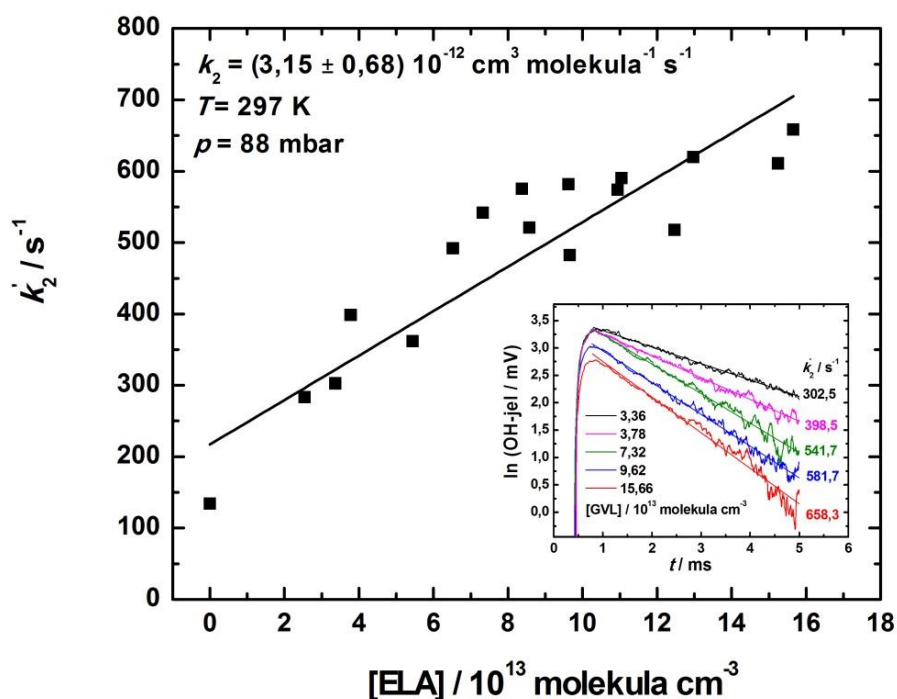
F.8. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az OH + GVL (1) reakció impulzuslézer-fotolízis kísérleti módszerrel végzett vizsgálatokor ($T = 297$ K és $p = 91$ mbar).



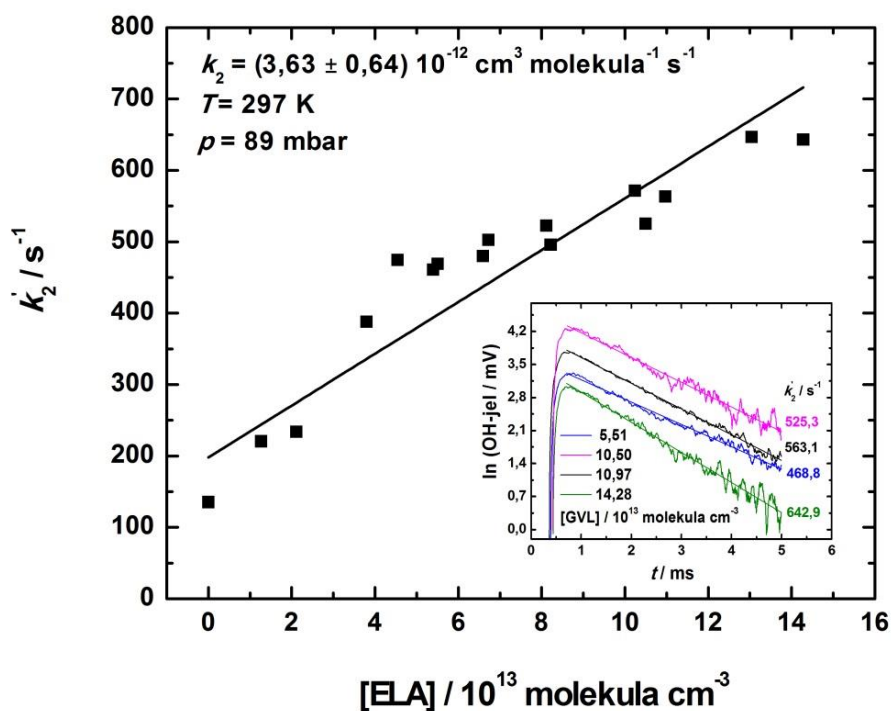
F.6. ábra. Az OH + GVL (1) reakció potenciális energiájának vázlata; a geometriai optimálás és az energiák számítása az M05-2X/cc-pTZ elméleti módszerrel történt (Lendvay 2013).



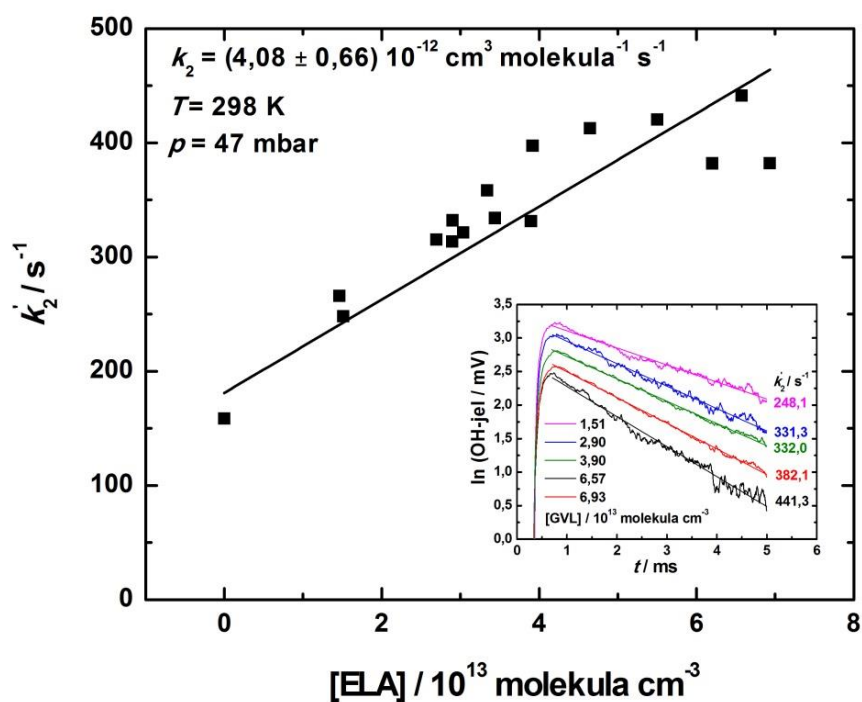
F.7. ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298\text{ K}$, $p = 87\text{ mbar}$ és $[\text{OH}]_0 = (9,4 - 12,0) \cdot 10^{11}\text{ molekula cm}^{-3}$).



F.8. ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 297 \text{ K}$, $p = 88 \text{ mbar}$ és $[\text{OH}]_0 = (2,8 - 2,9) 10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$).



F.9. ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 297 \text{ K}$, $p = 89 \text{ mbar}$ és 1 Hz-es lézer ismétlési frekvencia).



F.10. ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298 \text{ K}$ és $p = 47 \text{ mbar}$).

$T = 298 \pm 2 \text{ K}; p = 85 \pm 2 \text{ mbar}$			
Mérés sorsz.	[ELA] / $10^{13} \text{ molekula cm}^{-3}$	k_1' / s^{-1}	[OH] ₀ / $10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$
1	0,00	151,7	5,2
2	15,89	696,7	
3	13,76	686,9	
4	8,67	512,5	
5	6,46	416,6	
6	4,75	353,5	
7	3,92	316,5	
8	3,50	291,5	
9	2,10	231,7	
10	0,00	161,7	5,0
11	8,37	489,8	
12	5,03	362,1	
13	3,88	327,3	
14	0,00	159,8	5,3
15	9,81	568,8	
16	5,38	402,1	
17	3,15	334,3	
18	2,25	285,5	

19	0,00	130,5	6,7
20	14,33	668,0	
21	6,11	376,4	
22	4,86	316,8	
23	4,65	327,8	
24	2,68	242,6	
25	0,00	152,8	5,1
26	12,47	622,6	
27	11,52	515,3	
28	2,86	250,2	
29	0,00	164,7	5,5
30	13,49	656,9	
31	11,91	531,8	
32	9,31	523,3	
33	5,04	370,6	
34	3,32	312,6	

F.9. táblázat. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása az impulzuslézer-fotolízis kísérleti módszerrel ($T = 298$ K és $p = 85$ mbar és $[\text{OH}]_0 = (5,0 - 6,7) \cdot 10^{11}$ molekula cm^{-3}).

$T = 298 \pm 2$ K; $p = 87 \pm 8$ mbar			
Mérés sorsz.	[ELA] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	$[\text{OH}]_0$ / 10^{11} molekula cm^{-3}
1	0,00	146,1	12,0
2	6,43	363,2	
3	5,25	322,6	
4	4,24	287,8	
5	3,36	263,6	
6	2,77	235,5	
7	2,34	225,2	
8	0,00	145,2	9,4
9	16,16	648,5	
10	13,78	658,0	
11	4,21	350,1	
12	3,87	334,4	
13	3,52	320,2	
14	11,30	543,1	

F.10. táblázat. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása az impulzuslézer-fotolízis kísérleti módszerrel ($T = 298$ K, $p = 87$ mbar és $[\text{OH}]_0 = (9,4 - 12,0) \cdot 10^{11}$ molekula cm^{-3}).

$T = 297 \pm 2 \text{ K}; p = 88 \pm 2 \text{ mbar}$			
Mérés sorsz.	[ELA] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}
1	0,00	135,0	2,8
2	15,24	610,7	
3	10,94	573,8	
4	5,44	361,8	
5	3,36	302,5	
6	2,54	283,3	
7	0,00	133,1	2,9
8	15,66	658,3	
9	12,72	569,7	
10	11,05	590,1	
11	7,32	541,7	
12	6,52	492,0	
13	3,78	398,4	
14	8,48	548,0	
15	9,64	532,0	

F.11. táblázat. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 297 \text{ K}$, $p = 88 \text{ mbar}$ és $[\text{OH}]_0 = (2,8 - 2,9) \cdot 10^{11}$ molekula cm^{-3}).

$T = 297 \pm 2 \text{ K}; p = 89 \pm 2 \text{ mbar}$			
Mérés sorsz.	[ELA] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}
1	0,00	132,9	4,0
2	10,97	563,1	
3	8,11	522,6	
4	6,59	480,1	
5	5,40	460,9	
6	0,00	137,8	3,3
7	13,05	646,7	
8	10,24	571,4	
9	8,22	496,0	
10	6,73	502,6	
11	5,51	468,8	
12	0,00	134,8	2,2
13	14,28	643,0	
14	10,50	525,3	
15	4,54	474,3	
16	3,80	388,0	

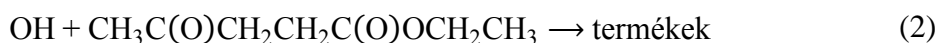
17	2,11	233,9	2,2
18	1,27	220,6	

F.12. táblázat. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 297$ K, $p = 89$ mbar és 1 Hz-es lézer ismétlési frekvencia).

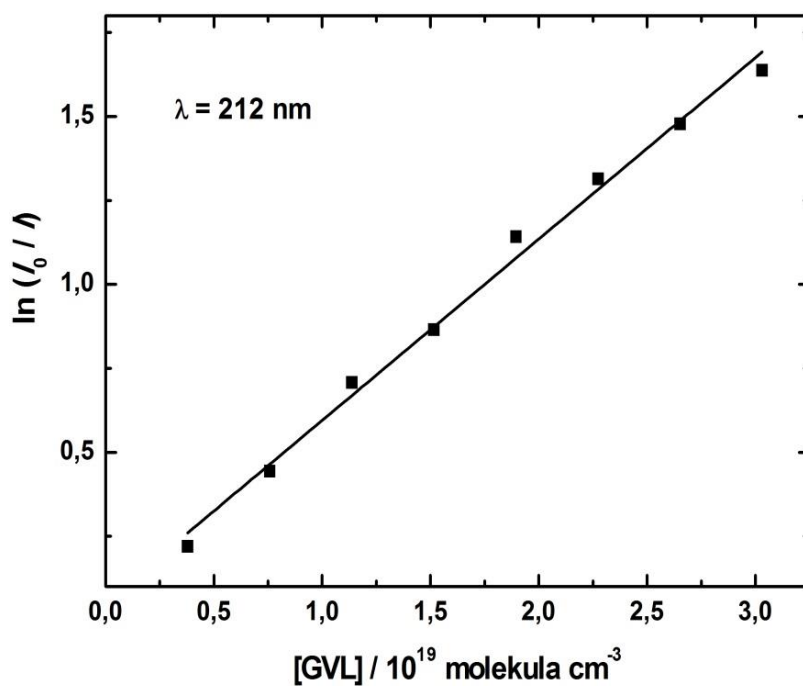
$T = 298 \pm 2$ K; $p = 47 \pm 2$ mbar			
Mérés sorsz.	[ELA] / 10^{13} molekula cm^{-3}	k_1' / s^{-1}	[OH] ₀ / 10^{11} molekula cm^{-3}
1	0,00	165,1	2,5
2	6,57	441,3	
3	5,50	420,5	
4	4,65	412,6	
5	3,92	397,3	
6	3,34	358,3	
7	2,90	332,0	
8	1,51	248,1	
9	0,00	152,1	5,9
10	6,93	382,1	
11	6,20	382,0	
12	3,90	331,3	
13	3,44	334,0	
14	3,04	321,6	
15	2,90	313,6	
16	2,70	315,2	
17	1,46	266,0	

F.13. táblázat. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298$ K és $p = 47$ mbar).

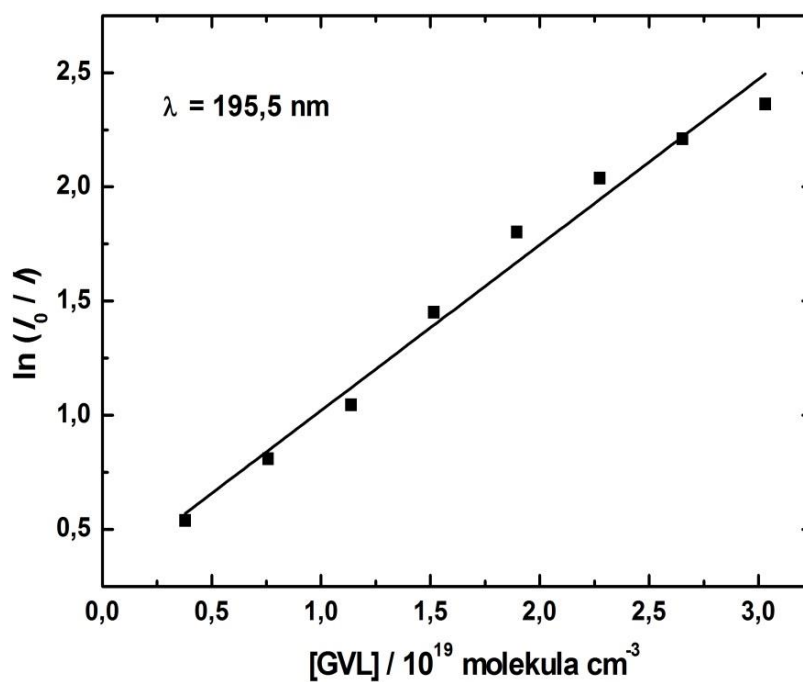
F.1. levezetés. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának becslése az Atkinson-féle csoport-additivitási eljárással (Kwok 1995).



$$\begin{aligned}
k_2 = & k_{\text{CH}_3} \times F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{CH}_2} \times F(-\text{CH}_3) \times F(-\text{OC}(\text{O})-) + k_{\text{CH}_2} \times F(-\text{C}(\text{O})\text{O}-) \times F(-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-) \\
& + k_{\text{CH}_2} \times F(-\text{CH}_2-) \times F(>\text{CO}) + k_{\text{CH}_3} \times F(-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-) = (0,136 \times 1,23 + 0,934 \times 1 \times 1,6 + \\
& 0,934 \times 0,74 \times 3,9 + 0,934 \times 1,23 \times 0,75 + 0,136 \times 3,9) 10^{-12} = 5,7 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}
\end{aligned}$$



F.11. ábra. Egy jellemző Lambert-Beer-ábra a γ -valerolakton abszorpciós keresztmetszetének meghatározására acetonnitril oldószerben ($\lambda = 212$ nm).



F.12. ábra. Egy jellemző Lambert-Beer-ábra a γ -valerolakton abszorpciós keresztmetszetének meghatározására víz oldószerben ($\lambda = 195,5$ nm).

F.2. levezetés. A GVL fotobomlási kvantumhatásfokának számítása. Kísérleti módszer: impulzuszóler-fotolízis (PLP) és a GVL fogyasának meghatározása GC analízissel, (a levezetés a (Kovács 2006) és (Nádasdi 2010) dolgozatokon alapszik).



A GVL fotobomlási kvantumhatásfokának levezetéséhez első lépésben felírtam a Lambert-Beer törvényt egyetlen lézer impulzusra, és feltételeztem, hogy a teljes térfogatot besugározzuk.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell) \quad (\text{F 2.1.})$$

ahol I és I_0 a GVL-t tartalmazó és az üres küettán átmenő fényintenzitás (fotonok száma), σ_{GVL} a GVL abszorpciós keresztmetszete a fotolízis hullámhosszán ($\text{cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$), $[\text{GVL}]_0$ a GVL koncentrációja (molekula cm^{-3}), és ℓ a küetta optikai úthossza (cm).

Ezután fejezzük ki az elnyelt fotonok számát egy lézerlövésre vonatkozóan:

$$I_0 - I = I_0 \cdot (1 - \exp(-\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell)) \quad (\text{F 2.2.})$$

Abban az esetben, ha a fényelnyelés kismértékű, vagyis teljesül a $(\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell \ll 1)$ feltétel, akkor sorbaféjtéssel a következő kifejezést kapjuk:

$$I_0 - I = I_0 \cdot (1 - \exp(-\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell)) \approx I_0 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell \quad (\text{F 2.3.})$$

Az egy lézerimpulzus hatására bekövetkező koncentráció-csökkenés a küetta teljes térfogatában (V, cm^3) a következő:

$$[\text{GVL}]_{\text{fogyas}} = I_0 \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell \cdot 1/V \quad (\text{F 2.4.})$$

ahol Φ_3 a γ -valerolakton fotobomlási kvantumhatásfoka. A lézerfluxus ($F, \text{foton cm}^{-2}$) bevezetésével, és küetta keresztmetszetének (D, cm^2) használatával a következő kifejezést kapjuk:

$$\begin{aligned} [\text{GVL}]_{\text{fogyas}} &= I_0 \cdot \ell \cdot 1/V \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 = I_0/D \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 = \\ &= F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \end{aligned} \quad (\text{F2.5.})$$

Fejezzük ki az első lézerlövés utáni GVL koncentrációt:

$$\begin{aligned} [\text{GVL}]_1 &= [\text{GVL}]_0 - [\text{GVL}]_{\text{fogyas}} = [\text{GVL}]_0 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 = \\ &= [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) \end{aligned} \quad (\text{F 2.6.})$$

A második lövés után megmaradó koncentráció:

$$[\text{GVL}]_2 = [\text{GVL}]_1 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) = \quad (\text{F 2.7.})$$

$$\begin{aligned}
&= [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) = \\
&= [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^2
\end{aligned}$$

Ezek alapján az n -edik lövés utáni koncentráció:

$$[\text{GVL}]_n = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^n \quad (\text{F 2.8.})$$

A kapott egyenletet átalakítva, sorbafejtve és kihasználva, hogy $F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \ll 1$ a következő egyszerűsítést tehetjük meg:

$$\ln([\text{GVL}]_n/[\text{GVL}]_0) = \ln(1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^n \approx -n \cdot F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \quad (\text{F 2.9.})$$

Vagyis ha a lövésszám (n) függvényében ábrázoljuk a besugárzás után mért és kiindulási GVL koncentráció hányadosának logaritmusa, az így kapott egyenes meredeksége arányos a meghatározandó kvantumhatásfokkal. A GVL fogyási kvantumhatásfokának meghatározásához azonban még figyelembe kell venni a kísérlet egyéb körülményeit is. A lézerfluxust az energiamérővel mérhető impulzusenergia E (J) és egy foton energiájának E_{foton} (J foton⁻¹), valamint a fényfolt keresztmetszetének D (cm²) hányadosaként írtam fel. Az ablak fénygyengítését az f_{ablak} szorzófaktorral vettem figyelembe ($f_{\text{ablak}} < 1$).

$$\begin{aligned}
\ln([\text{GVL}]_n/[\text{GVL}]_0) &= -n \cdot F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} = \\
&= -n \cdot (E \cdot f_{\text{ablak}})/(E_{\text{foton}} \cdot D) \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}
\end{aligned} \quad (\text{F 2.10.})$$

Figyelembe kellett venni azt is, hogy technikailag nem biztosítható, hogy a kivetta teljes térfogatát besugározzuk. Ezért a belépő energiát a besugárzott (V_{besug}) és a teljes térfogat (V) arányával szoroztam, így véve figyelembe, hogy a fényelnyelés és a fotobomlás csak a besugárzott térfogatban történik, de a mintavételkor a koncentrációeloszlás homogén. Ez az arányosítás megtehető, hiszen a besugárzott térfogatban teljesül a $\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell \ll 1$ feltétel. Ezután a besugárzott térfogatot a lézerfolt átmérőjének és a kivetta hosszának szorzataként ($D \cdot \ell$) beírva a következő egyszerű kifejezés kapjuk:

$$\begin{aligned}
\ln([\text{GVL}]_n/[\text{GVL}]_0) &= -n \cdot (E \cdot f_{\text{ablak}})/(E_{\text{foton}} \cdot D) \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot V_{\text{besug}}/V = \\
&= -n \cdot (E \cdot f_{\text{ablak}})/E_{\text{foton}} \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot \ell/V
\end{aligned} \quad (\text{F 2.11.})$$

A képlet levezetésekor kétszer is közelítéssel éltem, így fontos volt ellenőrizni, hogy mekkora hibát okoznak ezek a kiértékelésben. Az első közelítés (F 2.3.) nagy relatív abszorpcióknál okozhat jelentős hibát, azonban ez a probléma a kísérleteimben nem állt fenn, ugyanis $\sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \ell = 0,023 \ll 1$. A második egyszerűsítés (F 2.9.) elvileg nagy besugárzási fluxus esetén okoz eltérést az eredményben, azonban a kísérletekben elérhető maximális lézerenergiával (80 mJ cm⁻²) számolva sem merül fel ez a probléma. A két közelítés által

okozott hiba nagyságát egy numerikus program segítségével Csoportunkban korábban ellenőrizték (Kovács 2006), és azt találták, hogy extrém kísérleti körülmények között is ez csak ~4% lehet. A kísérleteimben alkalmazott körülményeknél a kiértékeléssel okozott hiba elhanyagolhatónak tekinthető (< 1%).

A GVL fotobomlási kvantumhatásfoka tehát:

$$\Phi_3 = \frac{\ln\left(\frac{[\text{GVL}]_n}{[\text{GVL}]_0}\right)}{n \cdot E} \cdot \frac{V \cdot E_{\text{foton}}}{\sigma_{\text{GVL}} \cdot \ell \cdot f_{\text{ablak}}} \quad (\text{F 2.12.})$$

ahol: Φ_3 a GVL fotobomlási kvantumhatásfoka

$[\text{GVL}]_0$ és $[\text{GVL}]_n$ a fotolízis előtti és utáni GVL koncentráció [molekula cm^{-3}]

n a lézerlövés-szám

E egy lézerlövés energiája [mJ lézerimpulzus $^{-1}$]

V a fotolizáló reaktor térfogata:

$$V = 120,6 \text{ cm}^3 \text{ (hengeres küvette)}$$

$$V = 3,140 \text{ cm}^3 \text{ („B2” küvette)}$$

$E_{\text{foton}}(\lambda)$ egy foton energiája:

$$E_{\text{foton}}(193 \text{ nm}) = 1,03 \cdot 10^{-18} \text{ mJ}$$

$$E_{\text{foton}}(248 \text{ nm}) = 8,01 \cdot 10^{-19} \text{ mJ}$$

σ_{GVL} a GVL abszorpciós keresztmetszete:

$$\sigma_{\text{GVL}}(\text{g}, 193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (9,73 \pm 0,50) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 193 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = (1,04 \pm 0,10) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 297 \text{ K}) = (1,42 \pm 0,24) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$$

ℓ a reaktor optikai úthossza

$$\ell = 11,6 \text{ cm (hengeres küvette)}$$

$$\ell = 1 \text{ cm („B2” küvette)}$$

$f_{\text{ablak}}(\lambda)$ a reaktor ablakának fényáteresztési tényezője

$$f_{\text{ablak}}(193 \text{ nm}) = 0,640 \text{ (hengeres küvette)}$$

$$f_{\text{ablak}}(193 \text{ nm}) = 0,409 \text{ („B2” küvette)}$$

$$f_{\text{ablak}}(248 \text{ nm}) = 0,894 \text{ („B2” küvette)}$$

F.3. levezetés. A GVL primer termékképződési kvantumhatásfokának számítása a PLP-GC kísérletek eredményei alapján 248 nm fotolízis hullámhosszon.

A termékképződési kvantumhatásfok származtatása hasonlóan történik, mint amit a bruttó fotobomlási kvantumhatásfok levezetésénél bemutattam az előző szakaszban (F.2. levezetés). Ezért csak röviden ismertetem a levezetést és utalok az előző szakaszban szereplő összefüggésekre.

Az egyes lézerimpulzusok hatására csökken a GVL koncentrációja és mindegyik lézerimpulzusban keletkezik termék, amelynek koncentrációja lövésről-lövésre összeadódik. Az első lézerlövés után a GVL-koncentráció (ld. az F 2.6. egyenletet is):

$$[\text{GVL}]_1 = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) \quad (\text{F 3.1.})$$

ahol F a lézerfluxus (foton cm^{-2}), Φ_3 a fotobomlási (bruttó) kvantumhatásfok, σ_{GVL} a GVL abszorpciós keresztmetszete ($\text{cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$) a fotolízis hullámhosszán.

Az első lézerlövésben keletkező fotolízis termék (FT) koncentrációja:

$$[\text{FT}]_1 = F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \Phi_{\text{FT}} \quad (\text{F 3.2.})$$

ahol Φ_{FT} a termékképződési kvantumhatásfok.

A második lézerlövés után megmaradó GVL koncentráció:

$$[\text{GVL}]_2 = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^2 = [\text{GVL}]_0 \cdot q^2 \quad (\text{F 3.3.})$$

$$q = (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})$$

A második lézerlövésben keletkező FT koncentrációja:

$$\begin{aligned} [\text{FT}]_2 &= F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}}) \cdot \Phi_{\text{FT}} = \\ &= F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \Phi_{\text{FT}} \cdot q \end{aligned} \quad (\text{F 3.4.})$$

Így az 1. és 2. lézerimpulzusban összesen keletkezik:

$$[\text{FT}]_1 + [\text{FT}]_2 = F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \Phi_{\text{FT}} + F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot \Phi_{\text{FT}} \cdot q \quad (\text{F 3.5.})$$

Új jelölést bevezetve: $F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 = A$

$$[\text{FT}]_1 + [\text{FT}]_2 = A \cdot \Phi_{\text{FT}} + A \cdot \Phi_{\text{FT}} \cdot q = A \cdot \Phi_{\text{FT}} \cdot (1 + q) \quad (\text{F 3.6.})$$

A GVL koncentrációja az $(n-1)$ -ik lövés után:

$$[\text{GVL}]_{n-1} = [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^{n-1} = [\text{GVL}]_0 \cdot q^{n-1} \quad (\text{F 3.7.})$$

(Ez az aktuális GVL koncentráció az n -ik lövésben, amiből az FT termék keletkezik.)

Az n -ik lézerlövéskor keletkező FT koncentráció:

$$[\text{FT}]_n = F \cdot \sigma_{\text{GVL}} \cdot [\text{GVL}]_0 \cdot (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{\text{GVL}})^{n-1} \cdot \Phi_{\text{FT}} = A \cdot \Phi_{\text{FT}} \cdot q^{n-1} \quad (\text{F 3.8.})$$

Az n -ik lézerimpulzus után az elegyben lévő FT koncentráció: $[FT]_1 + [FT]_2 + \dots + [FT]_n$, amire az $[FT]$ jelölést bevezetve:

$$\begin{aligned} [FT] &= A \cdot \Phi_{FT} + A \cdot \Phi_{FT} \cdot q + \dots + A \cdot \Phi_{FT} \cdot q^{n-1} = \\ &= (A \cdot \Phi_{FT}) \cdot (1 + q + \dots + q^{n-1}) \end{aligned} \quad (F\ 3.9.)$$

Az (F 3.9.) egyenlet jobb oldalának második szorzótényezője egy mértani sorozat, amelynek összegét szerepeltetve kapjuk:

$$[FT] = (A \cdot \Phi_{FT}) \cdot \left(\frac{1 - q^n}{q - 1} \right) \quad (F\ 3.10.)$$

ahol, az előzőek szerint, $A = F \cdot \sigma_{GVL} \cdot [GVL]_0$ és $q = (1 - F \cdot \Phi_3 \cdot \sigma_{GVL})$. A és q jórészt ismert állandókat, illetve kísérletileg mért paramétereket tartalmaz. q -ban szerepel továbbá Φ_3 , a bruttó fogyási kvantumhasznosítási tényező, ami az F.2. levezetésben bemutatott (F 2.12.) egyenlet felhasználásával a GVL fogyásának mérése alapján megadható (ld. az értekezés főrészében is a 4.4.2. és 4.4.3.2. szakaszban). Így tehát, tetszésszerű besugárzási időnél (impulzus-számnál), kiszámíthatjuk a Φ_{FT} termékképződési kvantumhatásfokot az (F 3.10.) egyenlet alkalmazásával a kísérleti adatokból.

A 248 nm fotolízis hullámhosszon és acetonnitril oldatban végzett kísérleti körülmények között jól becsülhető azonban Φ_{FT} anélkül, hogy ismerni kellene Φ_3 értékét. Kísérleteimben teljesült az $F \cdot \Phi \cdot \sigma_{GVL} (248\text{ nm}) \ll 1$ egyenlőtlenség, így, és kis konverziókra szorítkozva, a következő összefüggés adható meg:

$$\begin{aligned} [FT] &= (A \cdot \Phi_{FT}) \cdot (1 + q + \dots + q^{n-1}) \approx A \cdot \Phi_{FT} \cdot n = \\ &= F \cdot \sigma_{GVL} (248\text{ nm}) \cdot [GVL]_0 \cdot \Phi_{FT} \cdot n \end{aligned} \quad (F\ 3.11.)$$

Az F.2. levezetésnél szereplő megfontolás szerint

$$F = \frac{E \cdot f_{\text{ablak}} \cdot l}{E_{\text{foton}} \cdot V} \quad (F\ 3.12.)$$

és így az (F 3.11.) egyenletből kapjuk a kísérleti adatok kiértékelésére alkalmas következő egyenletet:

$$\Phi_{\text{FT}} = \frac{[\text{FT}]}{n \cdot E} \cdot \frac{E_{\text{foton}}(248 \text{ nm}) \cdot V}{[\text{GVL}]_0 \cdot \sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}) \cdot \ell \cdot f_{\text{ablak}}(248 \text{ nm})} \quad (\text{F 3.13.})$$

ahol: Φ_{FT} a fotolízis-termék, but-3-én-2-il-formiát, ill. acetaldehid termékképződési kvantumhatásfoka, ($\Phi_{\text{FT}} = \Phi_{3a}$, ill. Φ_{3b})

[FT] a fotolízis termék (but-3-én-2-il-formiát, ill. acetetaldehid) koncentrációja [molekula cm^{-3}]

n a lézer lövés-szám

E egy lézerlövés energiája [mJ lézerimpulzus $^{-1}$]

V a fotolizáló reaktor térfogata:

$$V = 3,140 \text{ cm}^3 \text{ („B2” küvetta)}$$

$E_{\text{foton}}(\lambda)$ egy foton energiája:

$$E_{\text{foton}}(248 \text{ nm}) = 8,01 \cdot 10^{-19} \text{ mJ}$$

$[\text{GVL}]_0$ a kiindulási GVL koncentráció:

$$[\text{GVL}]_0 = 6,0 \cdot 10^{19} \text{ molekula cm}^{-3} \text{ („tömény” törzsoldat)}$$

$$[\text{GVL}]_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ molekula cm}^{-3} \text{ („híg” törzsoldat)}$$

σ_{GVL} a GVL abszorpciós keresztmetszete:

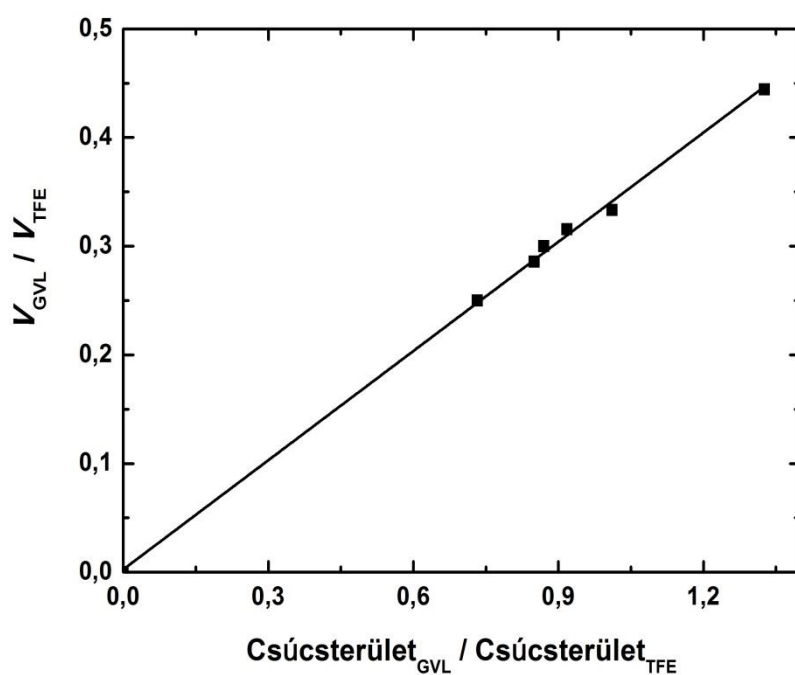
$$\sigma_{\text{GVL}}(\text{CH}_3\text{CN}, 248 \text{ nm}, 297 \text{ K}) = (1,42 \pm 0,24) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}.$$

ℓ a reaktor optikai úthossza:

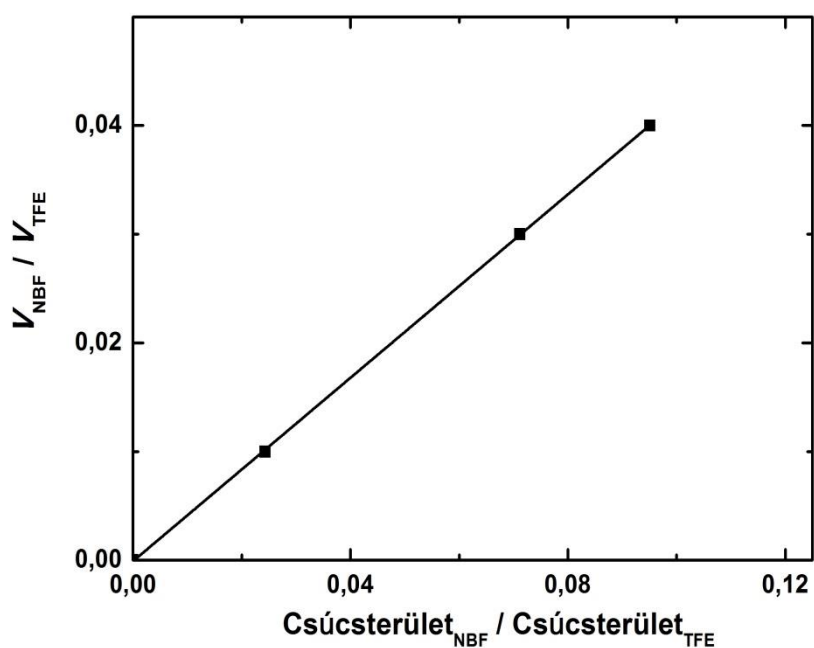
$$\ell = 1 \text{ cm („B2” küvetta)}$$

$f_{\text{ablak}}(\lambda)$ a reaktor ablakának fényáteresztési tényezője:

$$f_{\text{ablak}}(248 \text{ nm}) = 0,894 \text{ („B2” küvetta)}$$



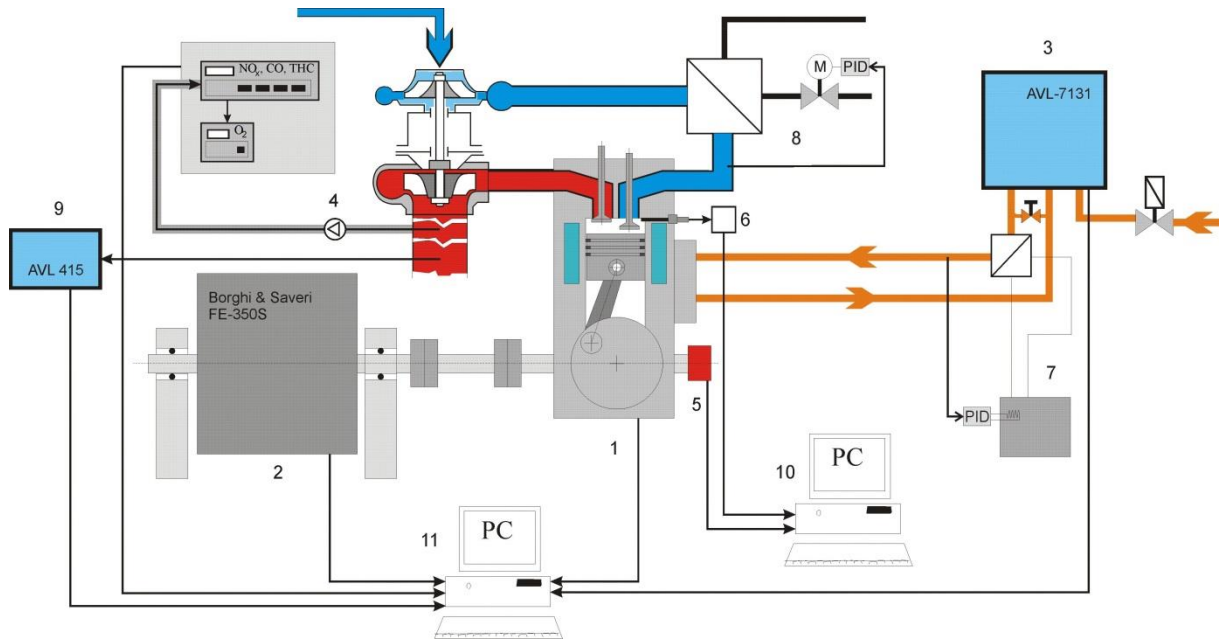
F.13. ábra. A γ -valerolakton trifluor-etanol belső standarddal végzett gázkromatográfiás kalibrációja. Az x-tengelyen a csúcsterületek, míg az y-tengelyen a bemért térfogatok viszonyát ábrázoltam.



F.14. ábra. Az n-butil-formiát trifluor-etanol belső standarddal végzett gázkromatográfiás kalibrációja. Az x-tengelyen a csúcsterületek, míg az y-tengelyen a bemért térfogatok viszonyát ábrázoltam.

T / K	p / mbar	$[\text{Ar}] / 10^{18} \text{ molekula cm}^{-3}$	$[\text{ELA}] / 10^{13} \text{ molekula cm}^{-3}$	k_4 / s^{-1}
1290	1623	9,09	3,70	615
1191	1629	9,88	4,02	38
1368	1621	8,61	3,49	2387
1262	1643	9,45	3,83	107
1413	1581	8,13	3,29	2278
1347	1578	8,49	3,44	707
1315	1650	9,09	3,69	571
1451	1576	7,89	3,20	4501
1415	1579	8,07	3,28	2436
1386	1591	8,31	3,38	1105
1351	1589	8,55	3,46	1082
1342	1630	8,79	3,57	831
1317	1639	8,97	3,66	496
1491	1568	7,59	3,09	3881
1439	1618	8,13	3,31	943
1309	1624	8,97	3,65	145
1565	1546	7,17	2,91	4463
1470	1544	7,59	3,09	2076
1429	1602	8,13	3,30	2082
1364	1617	8,61	3,49	560
1292	1592	8,91	3,63	347
1257	1631	9,39	3,82	57
1515	1536	7,35	2,98	4989
1454	1573	7,89	3,18	1056

F.14. táblázat. Kísérleti körülmények és kinetikai eredmények az ELA termikus bomlásának vizsgálatakor lökeshullámcső-berendezésben.



F.15. ábra. Motorikus sajátságok és emisszió mérésére szolgáló dízelmotor-mérőrendszer (BME Jendrassik György Hőtechnikai Laboratórium). A készülék részei: 1. VW-Audi 1Z CI dízelmotor, 2. Borghi és Saveri örvényáramú fékpad, 3. üzemanyagfogyasztás-mérő rendszer, 4. Horiba gázanalizáló készülék, 5. optikai dekóder (Θ), 6. piezo nyomásérzékelő előerősítővel (P), 7. üzemanyag hőmérséklet szabályzó, 8. hűtővíz szabályzó, 9. dízel-korom mérő, 10. P- Θ indikátor-adatgyűjtés, 11. vezérlő számítógép (Berecky 2013), (Berecky 2014).

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

Az értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó közlemények

1. Mária Farkas, Ádám Illés, Balázs Petri and Sándor Dóbé: Direct rate constant for the reaction of OH radicals with the biofuel molecule ethyl levulinate, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 104:(2), 251-257, (2011) (IF: 1,104).
2. Mária Farkas, Emese Szabó, Gábor L. Zügner, Dóra Zsibrita, Ádám Illés, Balázs Petri and Sándor Dóbé: Kinetic studies of the second generation biofuels, *Proceedings of European Combustion Meeting ECM 2011*, P310, (2011) (IF: 0).
3. Dóra Zsibrita, Mária Farkas and Sándor Dóbé: Kinetic study of the elementary reaction of OH radicals with γ -valerolactone in the gas phase using the fast discharge flow technique, *Periodica Polytechnica - Chemical Engineering*, 55:(1), 44, (2011) (IF: 0,217).
4. Ákos Bereczky, Kristóf Lukács, Mária Farkas and Sándor Dóbé: Study of γ -valerolactone as a diesel blend: engine performance and emission characteristics, *Proceedings of European Combustion Meeting ECM 2013*, P3-37, ISBN 978-91-637-2151-9, (2013) (IF: 0).
5. Ákos Bereczky, Kristóf Lukács, Mária Farkas and Sándor Dóbé: Effect of γ -valerolactone blending on engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions in a diesel engine, *Natural Resources* (közlésre elfogadva: 2014. január 26.) (IF: 0,47).
6. Mária Farkas, Emese Szabó, Dóra Zsibrita, Sándor Dóbé and György Lendvay: Kinetics and mechanism of the reaction of OH radicals with γ -valerolactone in the gas phase, *Journal of Physical Chemistry A*. (közlésre előkészítve, benyújtás várható ideje: 2014. április) (IF: 2,771).

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények

7. István Szilágyi, Gergely Kovács, Mária Farkas, Gábor L. Zügner, Agnieszka Gola, Sándor Dóbé and Attila Demeter: Photochemical and photophysical study on the kinetics of the atmospheric photodissociation of acetone, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 96:(2), 437-446, (2009) (IF: 1,104).
8. Rebeka Nádasdi, Gábor L. Zügner, Mária Farkas, Sándor Dóbé, Sathosi Maeda and Keiji Morokuma: Photochemistry of methyl ethyl ketone: quantum yields and S1/S0-diradical mechanism of photodissociation, *ChemPhysChem*, 11:(18), 3883-3895, (2010) (IF: 3,349).
9. Emese Szabó, Gábor L. Zügner, Mária Farkas, István Szilágyi and Sándor Dóbé: Direct kinetic study of the OH-radical initiated oxidation of pivalaldehyde, (CH₃)₃CC(O)H, in the gas phase, *Oxidation Communications*, 35:(3), 538-544, (2012) (IF: 0,146).
10. Gábor L. Zügner, Emese Szabó, Mária Farkas, Sándor Dóbé, Dariusz Sarzyński, Katarzyna Brudnik and Jerzy T. Jodkowski: Kinetics and mechanism of the reaction of acetyl radical, CH₃C(O)CH₂, with Br₂, *Chemical Physics Letters*, 568-569, 59-62, (2012) (IF: 2,145).

Angol nyelvű előadások

11. First results and plans on the kinetics of the reactions of a “biorefinery molecule” γ -valerolactone, Mária Farkas, *Hungarian-Polish T&T Meeting*, (Wroclaw, Poland, December 5-9, 2009.)
12. Determination of the rate coefficients for the reaction of γ -valerolactone and ethyl levulinate with OH radical, Mária Farkas, *Karlsruhe Institute of Technology Group Seminar*, (Karlsruhe, Germany, November 24, 2011.)

Magyar nyelvű előadások

13. Van-e zöld freon? Az acetil-fluorid légkörkémiájának reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Farkas Mária, *BME Tudományos Diákköri Konferencia*, (Budapest, 2008. november 19.)
14. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Farkas Mária, *MTA Kémiai Kutatóközpont, XII. Doktori Iskola*, (Mátraháza, 2009. április 20-21.)
15. Az acetil-fluorid hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának és fotobomlásának vizsgálata, Farkas Mária, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése* (Balatonalmádi, 2009. április 23-24.)
16. A gamma-valerolakton és a hidroxilgyök gázfázisú elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, Farkas Mária, Zügner Gábor László, Szabó Emese, Zsibrita Dóra, Dóbé Sándor, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése* (Gyöngyöstarján, 2010. október 28-29.)
17. A γ -valerolakton és az OH-gyök gázfázisú elemi reakciójának kinetikája, Farkas Mária, Zügner Gábor László, Zsibrita Dóra, Dóbé Sándor, *MTA Kémiai Kutatóközpont, Kutatóközponti Tudományos Napok* (Budapest, 2010. november 23-25.)
18. Gyorsáramlásos módszer gázfázisú elemi reakciók kinetikai kutatására, Farkas Mária, *MTA Kémiai Kutatóközpont, Kálmán Erika Doktori Konferencia* (Budapest, 2011. május 26-27.)
19. A γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakciókinetikai kutatása, Farkas Mária, *MTA Természettudományi Kutatóközpont, Kálmán Erika Doktori Konferencia* (Mátraháza, 2012. szeptember 18-20.)
20. Második generációs bioüzemanyagok reakcióinak kinetikai vizsgálata, Farkas Mária, Szabó Emese, Illés Ádám, Petri Balázs, Zsibrita Dóra és Dóbé Sándor, *Első Környezeti Kémiai Szimpózium* (Mátraháza, 2012. október 11-12.)
21. A γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakcióinak kinetikai vizsgálata, Farkas Mária, Szabó Emese, Illés Ádám, Petri Balázs, Zsibrita Dóra és Dóbé Sándor, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése* (Gyöngyöstarján, 2012. október 25-26.)
22. Második generációs bioüzemanyagok gázfázisú elemi reakcióinak kinetikai vizsgálata, Farkas Mária, *MTA Természettudományi Kutatóközpont, Kutatóközponti Tudományos Napok* (Budapest, 2012. november 27-29.)

23. A γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Farkas Mária, *MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet szemináriuma* (Budapest, 2013. április 9.)

Konferencia posztterek listája

24. UV absorption spectrum and photolysis quantum yield for methyl-ethyl-ketone, G. L. Zügner, R. Nádasdi, M. Farkas and S. Dóbé, *BME Doktoráns Konferencia* (Budapest, Hungary, February 8, 2008.)
25. OH reaction rate constant and photolysis quantum yield for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$: an experimental and theoretical study, G. L. Zügner, M. Farkas, I. Szilágyi, S. Förgeteg, S. Dóbé, X. Song and B. Wang, *20th International Symposium on Gas Kinetics* (Manchester, United Kingdom, July 20-25, 2008.)
26. Experimental and theoretical study on the atmospheric fate of the promising biofuel γ -valerolactone, G.L. Zügner, M. Farkas, J. Sebestyén, I. Szilágyi, A. Demeter, S. Dóbé and G. Lendvay, *32nd International Symposium on Combustion* (Montreal, Canada, August 3-8, 2008.)
27. Direct and relative rate kinetic study of the reaction of OH radicals with ethyl-fluoride, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, and S. Dóbé, *BME Doktoráns Konferencia* (Budapest, Hungary, February 4, 2010.)
28. Kinetic studies of second generation biofuels, M. Farkas, E. Szabó, G. L. Zügner, D. Zsibrita, S. Dóbé, *33rd International Symposium on Combustion* (Beijing, China, August 1-6, 2010.)
29. Direct and relative-rate kinetic study of the reaction $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, D. Zsibrita, and S. Dóbé, *21th International Symposium on Gas Kinetics* (Leuven, Belgium, July 18-22, 2010.)
30. On the atmospheric photochemistry of methyl ethyl ketone, S. Dóbé, R. Nádasdi, G. L. Zügner, M. Farkas, S. Maeda, and K. Morokuma, *21th International Symposium on Gas Kinetics* (Leuven, Belgium, July 18-22, 2010.)
31. Kinetic studies of second generation biofuels, M. Farkas, E. Szabó, G. L. Zügner, D. Zsibrita, Á. Illés, B. Petri, S. Dóbé, *5th European Combustion Meeting ECM 2011* (Cardiff, United Kingdom, June 28 - July 1, 2011.)
32. OH reaction kinetics of the biofuel molecules γ -valerolactone and ethyl levulinate, M. Farkas, Á. Illés, B. Petri, D. Zsibrita, G. L. Zügner and S. Dóbé, *2nd Annual Meeting of CM0901* (Zaragoza, Spain, September 7-9, 2011.)
33. Reaction kinetics and photochemical study on the atmospheric fate of the biofuel molecules ethyl levulinate and γ -valerolactone, M. Farkas, E. Szabó, Á. Illés, B. Petri, D. Zsibrita and S. Dóbé, *34th International Symposium on Combustion* (Warsaw, Poland, July 29-August 3, 2012.)
34. Study of the γ -valerolactone as a Diesel Blend: Engine Performace and Emission Characteristics, Á. Berecky, K. Lukács, M. Farkas and S. Dóbé, *6th European Combustion Meeting ECM 2013* (Lund, Sweden, June 26-28, 2013.)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavetőmnek, Dóbé Sándornak, hogy amióta egyetemistaként a Csoportba kerültem, végig támogatott, segített, és így születhetett meg ez az értekezés is. Köszönöm neki, hogy nagyon sokat tanulhattam tőle, kérdéseimmel, problémáimmal mindig fordulhattam hozzá. Köszönöm továbbá másik témavezetőmnek, Turányi Tamásnak, hogy figyelemmel kísérte munkámat.

Hálás köszönettel tartozom Zügner Gábornak és Illés Ádámnak a GVL fotokémiai kísérletek elvégzésében, és az eredmények kiértékelésében biztosított segítségükért. Köszönetet szeretnék mondani Szabó Emesének a gyorsáramlásos kísérletek kivitelezésében nyújtott segítségéért. Külön köszönet illeti Szilágyi Istvánt, a rengeteg hasznos szakmai tanácsáért és ötletéért. Köszönöm Sebestyén Józsefnek a műszaki problémák megoldásában nyújtott segítségét, továbbá Demeter Attilának az ösztönző beszélgetéseket. Nagyon köszönöm Gombos Erzsébetnek, hogy a disszertáció írás nehéz pillanataiban is végig számíthattam megértő és biztató szavaira. Csoportunk korábbi szakdolgozóinak, Zsibrita Dórának és Petri Baláznak is köszönöm a segítséget. Szeretnék még köszönetet mondani Nádasdi Rebekának a bátorító és ösztönző beszélgetésekért, továbbá Metzger Klárának és Béres Mariannának is köszönöm a támogató szavakat.

Szeretném megköszönni Matthias Olzmann-nak, hogy egy rövid németországi tanulmányút keretében lehetőséget biztosított számomra a lökéshullámcső kísérleti módszer megismeréséhez.

Itt szeretném megragadni az alkalmat, hogy köszönetet mondjak általános iskolai kémia tanárnőmnek, Vighné Csentes Ildikónak, hogy megismertette és megszeretette velem a kémia tantárgyat. Köszönettel tartozom középiskolás tanárainnak, osztályfőnökömnek, Csigér Istvánnak, kémia tanáromnak, Kiss Lajosnénak, valamint fizika tanáromnak, Csiszár Imrének, akiktől rengeteg támogatást és biztatást kaptam.

Kutatómunkámhoz az OTKA (OMFB-00992/2009) és NFÜ (KTIA_AIK_12-1-2012-0014) kutatási projektektől kaptam anyagi támogatást.

Ezúton szeretnék hálás köszönetet mondani Szüleimnek és Testvéremnek, Évinek, hogy végig mellettem voltak és támogattak. Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Páromnak, Csabinak, hogy a legnehezebb pillanatokban is megértéssel, türelemmel és szeretettel állt mellettem.

NYILATKOZAT

Alulírott **Farkas Mária** kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2014. április 15.

Farkas Mária

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

Direct rate constant for the reaction of OH radicals with the biofuel molecule ethyl levulinate

Mária Farkas · Ádám Illés · Balázs Petri ·
Sándor Dóbe

Received: 9 July 2011 / Accepted: 4 August 2011 / Published online: 17 August 2011
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011

Abstract Second generation (2G) biofuels are produced from non-edible ligno-cellulosic biomass providing sustainable alternatives for fossil fuels. The OH reaction rate constant has been determined for the 2G biofuel ethyl levulinate ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ELA) (1) for the first time. The direct reaction kinetic technique of pulsed laser photolysis (PLP) coupled with resonance fluorescence (RF) detection of OH radicals has been used to determine the rate constant value of $k_1 = (3.43 \pm 0.36) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (298 K), where the error given designates 2σ accuracy. Implications for atmospheric chemistry have been discussed.

Keywords Second generation biofuels · Levulinic acid ethyl ester · Reaction kinetics · Atmospheric chemistry

Introduction

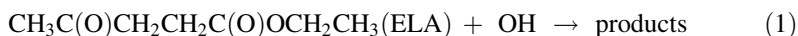
The growing criticism [1] of the sustainability of many first generation biofuels, which are produced primarily from food crops, such as grain and vegetable oils, have raised attention to the second generation (2G) biofuels [2]. 2G biofuels are produced from cellulose, hemicellulose or lignin which constitute a huge renewable source of biomass providing the potential to reduce lifecycle CO_2 emissions and so mitigating global warming. Promising 2G biofuels are derived from levulinic acid (4-oxopentanoic acid, LA), which, in turn, is produced by proven technologies from cellulosic raw materials [2, 3]. LA-derived biofuels include ethyl levulinate (ELA) [2] and the C5-cyclic ester, γ -valerolactone (GVL) [4, 5].

M. Farkas · Á. Illés · B. Petri · S. Dóbe (✉)
Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center of the Hungarian
Academy of Sciences, Pusztaszeri út 59-67, Budapest 1025, Hungary
e-mail: dobe@chemres.hu

Production of ELA from biomass is close to commercial technology applications by using the ‘Biofine’ process [2, 6]. Biofine produces LA by acidic hydrolysis from biomass in high yield, and ELA can be produced by esterifying LA with ethanol (preferably bioethanol). ELA has been demonstrated to have excellent automotive properties as an oxygenated diesel additive (high cetane number, reduced soot, high lubricity, etc.) and also as a high octane rating blend-stock for gasoline [2].

Some release of ELA into the atmosphere is inevitable during its use as a biofuel in transportation. Thus, we strongly believe that it is of vital importance to make a reliable assessment of the atmospheric chemistry and environmental impact of this biofuel molecule before its widespread use, as it should be in the case of any other industrial chemicals or alternative fuels proposed in recent years. In the atmosphere, the fate of ELA is essentially determined by the rate of its reactions with the OH radical.

Here we report room temperature rate constants for the reaction of OH with ELA (1). Our work is part of a comprehensive experimental and theoretical study on the kinetics and photochemistry of 2G biofuels: the first results are presented here. To our knowledge, no kinetic study of ELA has been reported.



Experimental

The pulsed laser photolysis/resonance fluorescence (PLP/RF) technique

The PLP/RF apparatus has recently been reconstructed replacing the metal reactor by a quartz one and a new data acquisition system has been implemented. This is our first report of the new experimental set-up.

The experiments were performed in a jacketed quartz reaction cell with an internal volume of $\sim 400 \text{ cm}^3$ consisting of three mutually perpendicular side arms equipped with demountable Suprasil windows at each end. OH radicals were produced by PLP of HNO_3 at 248 nm using a KrF exciplex laser (Lambda Physik EMG 101MSC). The laser beam was slightly collimated by using a 40 cm focal length Suprasil lens and entered the reactor along the axis of its longest optical arm through a 2 cm i.d. iris blend. The thermostating gown of the reactor was filled with KMnO_4 solution in water that had significantly reduced the intensity of the scattered laser light.

The photolysis energy was in the range of 60–100 mJ pulse⁻¹ and the laser repetition frequency was typically 2 Hz. The laser flash duration was $\sim 20 \text{ ns}$, while [OH] depletion was monitored between 0.5 to 10 ms in the experiments. In order to avoid the accumulation of reaction or photolysis products, all experiments were carried out under “slow-flow” conditions; the linear flow rate in the reactor was $\sim 6 \text{ cm s}^{-1}$, He was the carrier (buffer) gas. The OH-source HNO_3 was used premixed (0.6%) with He and stored in a blackened 10 L bulb; its concentration was typically $1.9 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$ in the kinetic experiments. The carrier gas flow was regulated by a mass flow controller (Aalborg, Type GFC 17) and the smaller flows were regulated by needle valves (Hoke, Micromite).

The gas flows were admixed in a $\sim 700\text{ cm}^3$ volume (MV) before entering the reactor. The concentrations of the reactants in the reaction mixture were obtained from measurements of the partial flows and the overall pressure. The partial flow rates were determined by measuring the pressure rise in MV, and the overall pressure was measured by a precision Bourdon-type pressure gauge (Texas Instruments).

The OH radicals were detected by $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (0,0) RF. The excitation radiation was provided by a microwave powered resonance lamp operated with flowing Ar/H₂O at ~ 2 mbar. The microwave energy was obtained from a 2450 MHz microwave generator (Medical Supplies). The radiation from the lamp was collimated into the middle of the reactor by Suprasil lenses. The induced RF light was focused onto the cathode of a photomultiplier tube (EMI 9781R) in right angles through an interference filter with 310 nm peak transmission and 10 nm full width at half maximum (LOT-Oriel). A black-anodized focusing blend was placed in front of the exit window inside the reactor to diminish the scattered light reaching the photomultiplier.

The transient OH signals from the PM were captured and digitized by an input–output data acquisition card attached to a PC with LabView 8.5 programming environment (both the instrumentation software and hardware were supplied by National Instruments). A LabView-based program, accessed through a user interface, started and stopped the laser, averaged the transient signals, performed non-linear least-squares fitting to the data, computed the concentrations and produced on-line estimates of the rate constants. Typically 2000–3000 OH temporal profiles were averaged in the OH + ELA experiments to improve signal-to-noise ratio.

The new experimental set-up has been tested by the well-known reaction of C₂H₅F with OH [7]: the determined rate constant value of $(2.35 \pm 0.14) \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ($T = 297\text{ K}$) is in excellent agreement with the recommendation of the most recent critical data evaluation [8].

Preparation of ELA/He gas mixtures

ELA possesses very low (~ 0.3 mbar) vapor pressure at room temperature, which has precluded its direct manometric manipulation to bring it into the gas phase for the kinetic experiments. Known composition gas mixtures were prepared by evaporating liquid ELA samples in an evacuated 10 L Pyrex bulb. The bulb was equipped with a sampling port, which could be evacuated separately and included a septum joint. 30–33 μL ELA was injected through the septum by using a micro syringe and the sample was swept-in by a stream of He gas into the evacuated bulb. Next, the GC standard perfluoro-cyclobutane (*c*-C₄F₈, PcB) was introduced (premixed in He) and finally, the bulb was filled to atmospheric pressure with helium. The partial pressure of the organics was well below their vapor pressure in the bulb. The gas mixture was allowed to mix for at least 24 h and its composition was measured by GC-FID immediately prior to use; typical concentrations were ~ 0.05 – 0.08% (v/v). For each experiment, fresh mixtures were prepared and they were metered in the PLP set-up directly from the 10 L bulb container. The bulb

Table 1 Materials used in the experiments

Name	Supplier	Purity (%)	Note
He	Messer-Griesheim	99.996	a
HNO ₃	Carlo Erba	>65	b, c
Ethyl-levulinate	Aldrich	>99	d, e
c-C ₄ F ₈	PCR Inc.	99	f, e

^a Used as provided

^b Water-free HNO₃ was prepared from 65% HNO₃ with excess cc. H₂SO₄ and was stored protected from light at deep-freeze refrigerator temperature

^c Purified by low temperature distillation in vacuum

^d Purified by adsorption chromatography (18 cm column with Al₂O₃ and activated carbon filling)

^e Degassed prior to use

^f GC internal standard

was thermostated to 308 K in a large-volume water bath during the experiments and when preparing the gas mixtures. Thermostation has been found of crucial importance since the concentration of the organic reactant changed with changing laboratory temperature probably due to temperature dependent adsorption on the walls of the storage bulb.

Materials used in the experiments are given in Table 1.

Results and discussion

Determination of the overall rate constant for OH + ELA (1)

The experiments were carried out at $T = 298 \pm 1$ K reaction temperature and $P = 85 \pm 1$ mbar overall pressure with He buffer gas; the errors given throughout the paper refer to 2σ precision if not otherwise stated. The bimolecular rate constant, k_1 , was determined by the usual pseudo-first-order experimental approach of monitoring the [OH]— t concentration—reaction time profiles in the presence of a large excess of the ELA reactant over the initial OH radical concentration, $[\text{ELA}] \gg [\text{OH}]_0 \approx 5.5 \times 10^{11}$ molecule cm⁻³.

In the absence of parallel or consecutive reactions that significantly consume or reform the OH radicals, the temporal profile of OH concentration depletion obeys the simple first order rate expression:

$$\frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} = \frac{S_t}{S_0} = \exp\{-k'_1 \times (t - t_0)\} \quad (1)$$

$$k'_1 = k_1 \times [\text{ELA}] + k_d \quad (2)$$

where [OH]₀ and [OH]_{*t*} are the concentrations of OH at times t_0 and t , respectively, S_0 and S_t are the corresponding RF signal amplitudes, corrected for background fluorescence, k'_1 is the measured pseudo-first order decay (rate) constant and k_d is

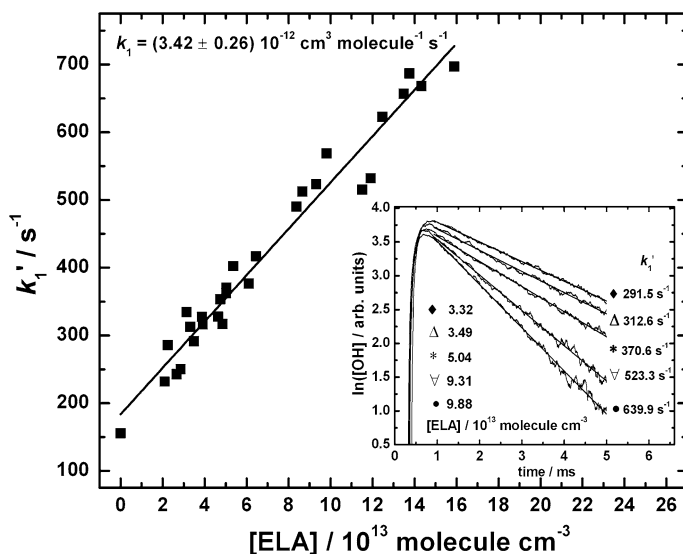


Fig. 1 Plot of pseudo-first order decay constant versus the ELA concentration determined by PLP/RF experiments; the slope provides k_1 . The inset shows representative semi-logarithmic OH decays and single exponential fits used to obtain the decay constants

the OH depletion rate due to diffusion out of the detection volume and reaction with HNO_3 . k_d was determined as a first order decay constant in the absence of ELA.

The temporal profiles of the OH signals followed a simple exponential decay in all experiments according to Eq. 1. Typical decays are presented in the inset of Fig. 1 as semi-logarithmic plots. Non-linear least squares analysis was applied to obtain the decay constant, k_1' . A plot of k_1' versus $[\text{ELA}]$ is shown in the main panel of Fig. 1: the bimolecular rate constant, k_1 , was obtained as linear LSQ slope.

Several series of bimolecular rate constant determinations were performed in order to assess the potential systematic errors and increase the reliability of the results. A factor of ~ 4 variation in $[\text{OH}]_0$, achieved by varying the laser intensity or the HNO_3 concentration, and the use of 1 Hz laser repetition frequency instead of the regular 2 Hz, have resulted in no systematic variation of the rate constants determined. No pressure dependence of the rate constant was observed when the reaction pressure was reduced from 85 to 47 mbar as expected for a hydrogen abstraction reaction that is likely dominates the reaction mechanism. The experimental conditions and kinetic results are summarized in Table 2. As seen, the rate constant for the reaction $\text{OH} + \text{ELA}$ (1) determined at different reaction conditions agrees well within the experimental uncertainties.

Reactivity of OH radicals with ELA

The recommended rate constant for the reaction of OH radicals with ELA from our current work is the (N_i/σ_i^2) -weighted average of the k_1 values listed in Table 2:

Table 2 Experimental conditions and kinetic results for the PLP/RF study of the OH + ELA (1) reaction ($T = 298 \pm 1$ K)

i^a	$10^{-11} \times [\text{OH}]_0^{b,c}$ (molecule cm^{-3})	$10^{-13} \times [\text{ELA}]$ (molecule cm^{-3})	k_1' (s^{-1})	$10^{12} \times k_1^d$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
1	5.5 (29)	2.1–19.5	126–697	3.42 ± 0.26
2	10.7 (13)	2.3–16.2	145–658	3.29 ± 0.36
3	2.9 (17)	2.5–23.9	124–658	3.15 ± 0.68
4	3.2 (16)	1.3–14.3	133–647	3.63 ± 0.64^e
5	4.2 (16)	1.5–6.9	140–441	4.08 ± 0.66^f

^a Running number of the given experimental series^b $[\text{OH}]_0$ has been estimated by the laser energy, HNO_3 concentration and taking unity photodissociation quantum yield^c The number of k_1' determinations, N_i , are given in the parenthesis^d The errors designate two standard deviation precision ($2\sigma_i$)^e 1 Hz laser repetition frequency, the other experiments were carried out with 2 Hz^f $P = 47 \pm 1$ mbar He pressure, the other experiments were carried out at 85 ± 1 mbar

$$k_1(298 \text{ K}) = (3.43 \pm 0.36) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

where the error margin given is the root mean squares combination of the observed statistical and estimated systematic (9%) uncertainties and is proposed as the overall uncertainty in k_1 at the 2σ (95% confidence) level.

To our knowledge, our determination is the first kinetic data reported for the reaction OH + ELA (1), and no other OH + oxo-ester reaction has been studied either. Application of the structure–reactivity (SAR) estimation procedure developed by Atkinson and co-workers [9] provides $k_1 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 298$ K). This is $\sim 40\%$ overestimate of the experimental value and may be attributed to that the rate enhancement effect of the C–H bond in the beta position to the C=O group is less pronounced for the studied OH + oxo-ester reaction than that implemented in the SAR method which is based on experimental studies of OH + aliphatic ketone reactions [9].

ELA photodissociates only at short wavelengths, it does not hydrolyze [10], and so its atmospheric depletion takes place predominantly via reaction with OH radicals. With an average tropospheric OH concentration of $[\text{OH}]_{\text{global}} \approx 1 \times 10^6$ radicals cm^{-3} (24 h average) [11] and by utilizing the OH reaction rate constants from our current work, the atmospheric lifetime, $\tau \approx (k_1 \times [\text{OH}]_{\text{global}})^{-1}$, of 4 days is estimated ($T = 298$ K). This short lifetime indicates a likely fast complete degradation of ELA in the troposphere: the carbon centered free radicals formed from ELA in the reaction with OH undergo a series of fast reactions in the atmosphere, involving peroxy and alkoxy radicals as it is known for analogous photooxidation systems. The short lifetime implies sustainability of the studied 2G biofuel ELA concerning its likely negligible impact on global warming and the deterioration of air quality.

Acknowledgment This work has been supported by the Hungarian Scientific Research Fund OTKA (Contract OMFB-00991/2009).

References

1. Tollefson J (2008) *Nature* 452:670
2. Hayes D (2009) *Catal Today* 145:138
3. Fitzpatrick SW (1997) Production of levulinic acid from carbohydrate containing materials. US Patent 5,608,105, Assignee: Biofine Incorporated
4. Horváth I, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika L (2008) *Green Chem* 10:238
5. Farkas M, Szabó E, Zügner GL, Zsibrita D, Illés Á, Petri B, Dóbe S (2011) Kinetic studies of second generation biofuels. Proceedings of the European combustion meeting, Paper no. 310, University of Cardiff, Cardiff
6. Hayes DJ, Fitzpatrick SW, Ross JRH, Kamm M (2005) *Biorefineries: industrial processes and products*. Wiley, Weinheim
7. Zügner GL (2011) Climate change and atmospheric chemistry: kinetic studies of elementary chemical and photochemical reactions. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics (submitted)
8. Sander SP, Abbatt J, Barker JR, Burkholder JB, Friedl RR, Golden DM, Huie RE, Kolb CE, Kurylo MJ, Moortgat GK, Orkin VL, Wine PH (2011) Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation no. 17, JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena
9. Kwok E, Atkinson R (1995) *Atmos Environ* 29:1685
10. Farkas M (2011) Unpublished work. Chemical Research Center, Budapest
11. Heard DE, Pilling MJ (2003) *Chem Rev* 29:5163

Kinetic Studies of Second Generation Biofuels

M. Farkas, E. Szabó, G. L. Zügner, D. Zsibrita, Á. Illés, B. Petri, S. Dóbe*,

Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center, Budapest, Hungary

Abstract

Second generation (2G) biofuels are produced from non-edible lignocellulosic biomass providing sustainable alternatives for fossil fuels. OH reaction rate constants have been determined for the 2G biofuels γ -valerolactone (GVL) (1) and ethyl levulinate (ELA) (2). The direct kinetic techniques of discharge flow (DF) and pulsed laser photolysis (PLP), both coupled with resonance fluorescence (RF) detection of OH radicals, as well as the relative rate method (RR) have been used to give the average value of $k_1(300\text{ K}) = (3.1 \pm 1.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Application of the DF-RF method has provided $k_2(298\text{ K}) = (3.37 \pm 0.48) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Implications for atmospheric chemistry have been discussed.

1. Introduction

The growing criticism [1] of the sustainability of many first generation biofuels, which are produced primarily from food crops, such as grain and vegetable oils, have raised attention to the second generation (2G) biofuels [2]. Second generation biofuels are produced from cellulose, hemicellulose or lignin which constitute a huge renewable source of biomass providing the potential to reduce lifecycle CO_2 emissions and so mitigating global warming. Promising 2G biofuels are derived from levulinic acid (4-oxopentanoic acid, LA), which, in turn, is produced by proven technologies from cellulosic raw materials [2], [3]. LA-derived biofuels include ethyl levulinate (ELA) and the C5-cyclic ester, γ -valerolactone (GVL).

Production of ELA from biomass is near to commercial technology applications by using the 'Biofine' process [2],[4]. Biofine provides levulinic acid (LA) by acidic hydrolysis from biomass in high yield and ELA can be produced by esterifying LA with (preferably) bioethanol. ELA has been demonstrated to have excellent automotive properties as an oxygenated diesel additive (high cetane number, reduced soot, high lubricity, etc) and also as a high octane rating blendstock for gasoline [2].

γ -Valerolactone (GVL) is a naturally occurring fruit lactone and a frequently used food additive. It can be produced with very high efficiency from cellulose and hemi-cellulose, by using integrated homogeneous and heterogeneous catalytic processes [5]. GVL is a promising renewable alternative fuel in transportation and also for use as a basic material in the chemical industry [5, 6]. Horváth and co-workers tested the GVL and ethanol as 10% additive + 90% gasoline mixtures and found that, as fuel additives, their properties were very similar [6]. GVL has got very high octane number, it is completely miscible with ethanol

(RON >120 for a 50% GVL + 50% ethanol (v/v) mixture), but its cetane number is zero [7].

Some release of ELA or GVL into the atmosphere is inevitable during their use as biofuels in transportation. Thus, we strongly believe that it is of vital importance to make reliable assessment of the atmospheric chemistry and environmental impact of them before their widespread use, as it should be in the case of any other industrial chemicals or alternative fuels proposed in recent years. In the atmosphere, the fate of ELA and GVL is essentially determined by the rate of their reactions with OH radicals.

Here we report room temperature rate constants for the reaction of OH radicals with γ -valerolactone (1) and ethyl levulinate (2). Our work is part of a comprehensive experimental and theoretical study on the kinetics and photochemistry of 2G biofuels: the first results are presented here. To our knowledge, no kinetic studies of ELA and GVL have been reported.



2. Experimental

2.1 DF-RF Technique

The low pressure discharge flow apparatus (DF) and the OH resonance fluorescence detection system (RF) have been described in detail previously in refs. [8] and [9, 10], respectively. A schematic drawing of the apparatus is presented in Fig. 1. Characteristic for our set-up is the vertically positioned flow-tube which is equipped with a moveable injector and operated by a versatile gas-handling and vacuum system. The flow-tube was constructed of Pyrex and had an inner diameter of 40.1 mm and an overall length

*Corresponding author: dobe@chemres.hu

of 600 mm. Its internal surface was coated with a thin layer of halocarbon wax (Halocarbon Corporation, Series 1200) to reduce the effect of heterogeneous wall reactions. The reaction pressure was measured using a calibrated capacitance manometer (MKS Baratron, 10 Torr head). The reactor was equipped coaxially with a moveable injector to vary the reaction time. The injector consisted of an outer tube of 16 mm o. d. surrounding a coaxial shorter tube of 6 mm o. d. OH was obtained by reacting H atoms with a slight excess of NO₂ inside the moveable injector: $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$. Hydrogen atoms were generated by microwave-discharge dissociation of H₂, in large excess of He flow. Concentrations of the OH-source molecules were: $[\text{NO}_2] \approx 4.4 \times 10^{-12} \text{ molecule cm}^{-3}$, $[\text{H}_2] \approx 5.6 \times 10^{-12} \text{ molecule cm}^{-3}$. OH entered the flow-tube from the injector which had the advantage of providing constant initial OH concentration at each position of the injector. The DF technique allowed the reactions to be studied with $\sim 0.5 \text{ ms}$ time resolution. Helium was the carrier gas which was passed through liquid-nitrogen cooled activated silica gel traps for further purification.

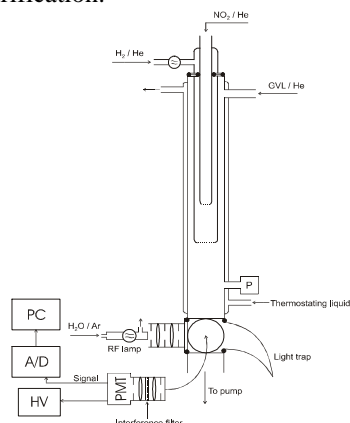


Fig.1. DF-RF apparatus and gas flows applied to study the kinetics of the OH + GVL (1) reaction.

The main gas flows were regulated and monitored by calibrated mass-flow controllers (Tylan, FC-260). Smaller flows were regulated by needle valves (Hoke, Micromite) and were determined by measuring the pressure rise in known volumes. The linear flow velocity was $v_{\text{lin}} \approx 440 \text{ cm s}^{-1}$.

The lower end of the flow-tube was coupled to a blackened aluminum fluorescence cell mounted with Suprasil windows. The OH radicals were detected by $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi (0,0)$ resonance fluorescence. The excitation radiation was produced by a microwave powered resonance lamp operated with flowing Ar/H₂O at $\sim 2 \text{ mbar}$. The microwave energy was obtained from 2450 MHz microwave generators (Medical Supplies, Microtron 200 or AHF-Analysentechnik, GMW 24-303 DR) both in the DF-RF and PLP-RF experiments. The induced RF radiation was collected at right angles to both the optical axis of the lamp and the gas stream and imaged onto the photocathode of a photomultiplier

(EMI, 9781QB). The PM viewed the OH fluorescence through an interference filter with the optical properties of $\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ nm}$, $T_{\text{max}} = 25\%$ and $\text{FWHM} = 25 \text{ nm}$ (LOT-Oriel). The analogue signal from the PM was digitalized and transferred to a laboratory PC for averaging and further data acquisition using an integrated hardware-software system (H-Interorg Ltd.). OH detection sensitivity was $\sim 1 \times 10^9 \text{ molecule cm}^{-3}$.

2.2. PLP-RF Technique

A schematic drawing of the pulsed laser photolysis – OH resonance fluorescence apparatus is presented in Fig. 2. This is a reconstruction of our previous set-up [11] by replacing the metal reactor with a quartz one and applying new data acquisition hardware and software.

The experiments were performed in a jacketed quartz reaction cell with internal volume of $\sim 400 \text{ cm}^3$ consisting of three mutually perpendicular side arms equipped with demountable Suprasil windows at each end. OH radicals were produced by pulsed laser photolysis of HNO₃ (ca. $5.5 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$) at 248 nm using a KrF excimer laser (Lambda Physik EMG 101MSC). The laser beam was slightly collimated by using a 40 cm focal length Suprasil lens and entered the reactor along the axis of its longest optical arm through a 2 cm i. d. iris blend. The thermostating gown of the reactor was filled with KMnO₄ solution in water that had significantly reduced the intensity of the scattered laser light.

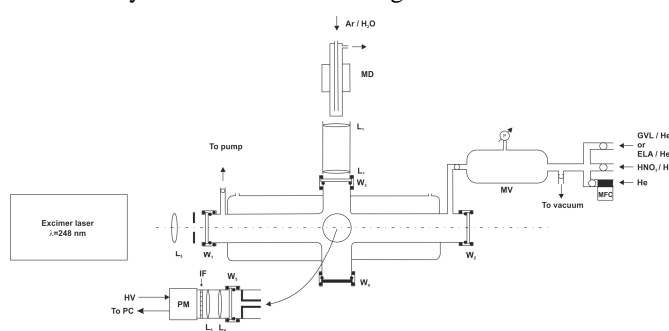


Fig.2. PLP-RF apparatus used to study the kinetics of the reactions OH + GVL (1) and OH + ELA (2). L₁: Suprasil lens, W_j: Suprasil window, MD: microwave discharge, MV: mixing volume, MFC: mass flow controller, IF: interference filter.

The photolysis energy was in the range 60-100 mJ pulse⁻¹ and the laser repetition frequency was typically 2 Hz. The laser flash duration was $\sim 20 \text{ ns}$, while [OH] depletion was monitored between 0.5 to 10 ms in the experiments. In order to avoid the accumulation of reaction or photolysis products, all experiments were carried out under “slow-flow” conditions; the linear flow rate in the reactor was 6 cm s^{-1} , He was the carrier (buffer) gas. The OH-source HNO₃ was used premixed (0.6 %) with He and stored in a blackened 10 liter bulb; its concentration was typically 1.9×10^{14}

molecule cm^{-3} in the kinetic experiments. The carrier gas flow was regulated by a mass flow controller (Aalborg, Type GFC 17), and the smaller flows by needle valves (Hoke, Micromite).

The gas flows were admixed in a $\sim 700 \text{ cm}^3$ volume (MV) before entering the reactor. The concentrations of the reactants in the reaction mixture were obtained from measurements of the partial flows and the overall pressure. The partial flow rates were determined by measuring the pressure rise in MV, and the overall pressure was measured by a precision Bourdon-type pressure gauge (Texas Instruments).

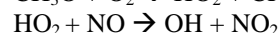
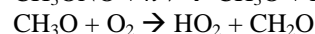
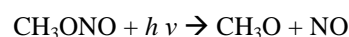
An OH resonance lamp, situated perpendicular to the laser beam, excited fluorescence in the 0-0 band of the A-X system, similarly to the DF experiments. The radiation from the lamp was collimated into the middle of the reactor by Suprasil lenses. The induced resonance fluorescence light was focused onto the cathode of a photomultiplier tube (EMI 9781R) in right angles through an interference filter with 310 nm peak transmission and 10 nm full width at half maximum (LOT-Oriel). A black-anodised focusing blend was placed in front of the exit window inside the reactor to diminish the scattered light reaching the photomultiplier (Fig. 2).

The transient OH signals from the PM were captured and digitized by an input-output data acquisition card attached to a PC with LabView 8.5 programming environment (both the instrumentation software and hardware were supplied by National Instruments). A LabView-based program, accessed through a user interface, started and stopped the laser, averaged the transient signals, performed non-linear least-squares fitting to the data, computed the concentrations and produced on-line estimates of the rate constants. Typically 2000 - 3000 OH temporal profiles were averaged in the OH + GVL/ELA experiments to improve signal-to-noise ratio.

2.3 RR Technique

The relative-rate experiments were carried out in a 10 liter Pyrex photoreactor (Fig. 3). For photolytic production of OH radicals, we have used a modified cinema projector, the light source of which was a 3 kW Xe lamp. A parabolic reflector collimated the light of the Xe lamp to a parallel beam of about 30 cm diameter. The irradiating light was passed through a heat reflecting mirror and three liquid filters of 12 cm optical path each in the order of water, an aqueous solution of chrome alum (7 $\times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and an aqueous solution of methylene blue (3 $\times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) [12]. The transmitted light had a maximum at 362 nm and a full width at half maximum of 28 nm. To maintain uniform irradiation conditions, the bulb was slowly rotated and a large Al-mirror was placed behind the bulb.

OH radicals were produced by photo-oxidation of methyl nitrite in atmospheric pressure synthetic air:



Following was the composition of the reaction mixture: $[\text{GVL}]_0 = 7.5 \times 10^{15}$, $[\text{CH}_3\text{CO}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5]_0 = 3.0 \times 10^{16}$, $[\text{CH}_3\text{ONO}]_0 = 6.5 \times 10^{16}$ and $[\text{c-C}_4\text{F}_8]_0 = 7.5 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3} . $\text{CH}_3\text{CO}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, EtAc, served as a reference reactant and $\text{c-C}_4\text{F}_8$, PcB, as a GC standard.

The reaction temperature was measured with a retractable thermocouple and was found constant, in the whole reaction volume. The Pyrex reactor was equipped with a GC sampling port, which included a septum joint and could be evacuated separately. Samples for analysis were withdrawn by a gas-tight syringe through a septum connected to a glass capillary tube, which reached in the centre of the bulb. The dead-volume of the sampling line was evacuated and flushed before sampling.

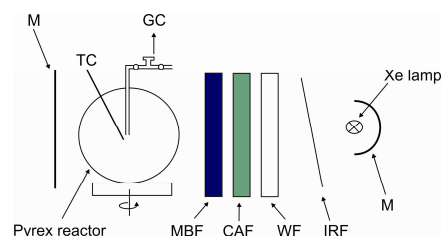


Fig.3. Experimental set-up for relative-rate kinetic measurements of reaction (1). M: mirror, IRF: infrared filter, WF: water filter, CAF: chrome alum filter, MBF: methylene blue filter, TC: retractable thermocouple.

The concentration depletion of the organic reactants was determined by temperature programmed gas chromatography (313–398 K) using a 30 m long 'FAME' quartz capillary column and flame-ionization detection.

2.4 Preparation of Reactant/He Gas Mixtures

GVL and ELA are liquids with very low vapor pressure, $\sim 0.4 \text{ mbar}$ and $\sim 0.3 \text{ mbar}$, respectively ($T = 298 \text{ K}$), which has precluded a direct manometric manipulation of these reactants to be brought them into the gas phase. Known composition gas mixtures were prepared by evaporating liquid samples in a 10 liter Pyrex bulb which was equipped with a sampling port similar to that used in the RR experiments (Fig. 3). Liquid GVL or ELA (30–33 μl) were injected through the septum joint by using a micro syringe and the samples were swept-in by He gas stream into the evacuated bulb. Next, the GC standard PcB and the reference reactant EtAc for the RR studies were introduced (both premixed in He) and finally, the bulb was filled to atmospheric pressure with helium. The partial pressure of the organics was well below their vapour pressure in the bulb. The gas mixture was allowed to mix for at least 24 hours and its composition was measured by GC immediately prior to use; typical concentrations were ~ 0.05 – 0.08% (v/v) for both GVL and ELA. Fresh mixtures were prepared for each experiment and they were metered in the DF and PLP

set-ups directly from the 10 l bulb container. The bulb was thermostated to 308 K in a large-volume water bath during the experiments and when preparing the gas mixtures. Thermostation has been found of crucial importance since the composition of the organics changed with changing laboratory temperature probably due to temperature dependent adsorption on the walls of the storage bulb.

Table 1
Materials used in the experiments

Name	Supplier	Purity (%)	Note
He	Messer-Griesheim	99.996	^a
H ₂	Messer Hungaria	99.95	^a
Synthetic air	Messer Hungaria	≥99.99	^a
NO ₂	Messer-Griesheim	≥99	^b
HNO ₃	Carlo Erba	>65	^{b, h}
γ-valerolactone	Aldrich	≥ 99	^{c, g}
Ethyl-levulinate	Aldrich	>99	^{c, f}
c-C ₄ F ₈	PCR Inc.	99	^{c, d}
CH ₃ CO(O)C ₂ H ₅	Riedel-de Haën	>99.5	^{c, e}
CH ₃ ONO	Synthesized ⁱ	>99.5	^{b, i}

^a Used as provided; He was led through N₂(l) traps in the DF-RF experiments. ^b Purified by low temperature distillation in vacuum. ^c Degassed prior to use. ^d GC internal standard. ^e Reference reactant. ^f Purified by adsorption chromatography (18 cm column with Al₂O₃ and activated carbon filling). ^g Peroxide-free GVL was prepared according to ref. [13]. ^h Water-free HNO₃ was prepared from 65% HNO₃ with excess cc. H₂SO₄ and was stored protected from light at deep-freeze refrigerator temperature. ⁱ Prepared from methanol with nitrous acid [14, 15] and was purified by multiple bulb-to-bulb distillations in vacuum and stored at 255 K in darkness.

3. Results and Discussion

3.1. DF-RF Determination of $k_1(\text{OH} + \text{GVL})$

The experiments were conducted at $T = 300 \pm 3$ K reaction temperature and $P = 2.60 \pm 0.10$ mbar He pressure. (The uncertainties reported in this paper are two standard deviations and refer to precision unless otherwise stated.) The standard pseudo-first-order kinetic method was employed to determine rate constant for OH + GVL (1) employing a large excess of [GVL] over the initial hydroxyl radical concentration of $[\text{OH}]_0 \approx 9 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$. The GVL concentration was between 0.76 and $17.0 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$. The experiments were performed by recording the OH resonance fluorescence signal magnitudes vs. the varied reaction distance, Δz , with, S_{on} , and without, S_{off} , of the reactant GVL flow. The experimental observables were evaluated by equations (I) – (III):

$$-\ln\left(\frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}}\right) = k_1' \times \frac{\Delta z}{v_{\text{lin}}} \quad (\text{I})$$

$$k_1' = k_1 \times [\text{GVL}] + \text{const} \quad (\text{II})$$

$$-\ln S_{\text{off}} = k_w \times \frac{\Delta z}{v_{\text{lin}}} \quad (\text{III})$$

The measured hydroxyl decays, when plotted according to eqn. (I), displayed straight lines, the slopes provided the pseudo-first-order rate constant (decay constant), k_1' . Sample decay plots are presented in Fig. 4., and Fig. 5 shows a plot of k_1' versus [GVL]; the bimolecular rate constant, k_1 , was obtained by linear least-squares (LSQ) analysis. The plotted $\ln S_{\text{off}}^{\text{OH}}$ vs. z data gave also straight lines, the slopes of which supplied the small ‘wall rate constant’ of $k_w \approx 6 \text{ s}^{-1}$.

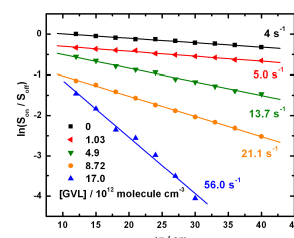


Fig.4. Typical semi-logarithmic OH decay plots from DF-RF experiments of reaction (1). Δz is the length of the reaction zone, S_{on} and S_{off} are the RF signal strengths with GVL flow ‘on’ and ‘off’, respectively.

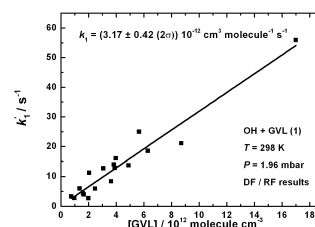


Fig.5. Plot of pseudo-first-order rate constant against the γ -valerolactone concentration. The slope provides k_1 .

The following rate constant value is proposed by the DF-RF results for the reaction of OH radicals with GVL: $k_1(300 \text{ K}) = (3.17 \pm 0.42) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.2. PLP-RF Determination of $k_1(\text{OH} + \text{GVL})$

The experiments were carried out at $T = 297 \pm 1$ K reaction temperature and $P = 90 \pm 3$ mbar He pressure. The bimolecular rate constants, k_1 , was determined by the usual pseudo-first-order experimental approach of monitoring the $[\text{OH}]-t$ concentration– reaction time profiles in the presence of a large excess of the GVL reactant, $[\text{GVL}] \gg [\text{OH}]_0 \approx 4.4 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$; [GVL] was varied between 2.8 and $78.7 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$.

In the absence of parallel or consecutive reactions that significantly consume or reform the OH radicals, the decay of the temporal profile of OH concentration obeys the simple first-order rate expression:

$$\frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} = \frac{S_t}{S_0} = \exp \left\{ -k_1' \times (t - t_0) \right\} \quad (\text{IV})$$

$$k_1' = k_1 \times [\text{GVL}] + k_d \quad (\text{V})$$

where $[\text{OH}]_0$ and $[\text{OH}]_t$ are the concentrations of OH at times t_0 and t , respectively, S_0 and S_t are the corresponding resonance fluorescence signal amplitudes, corrected for background fluorescence, k_1' is the measured pseudo-first-order decay constant and k_d is the OH depletion rate due to diffusion out of the detection volume and reaction with HNO_3 . k_d was determined as first-order decay constant in the absence of GVL.

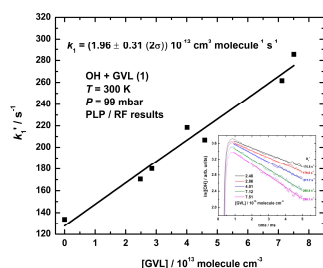


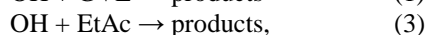
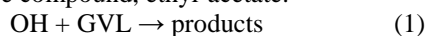
Fig.6. Plot of pseudo-first-order decay constant vs. the GVL concentration determined by PLP-RF experiments; the slope provides k_1 . The inset shows representative semi-logarithmic OH decays and single exponential fits used to obtain the decay constants.

The temporal profiles of the OH signals followed a simple exponential decay in all experiments according to eq. (IV). Typical decays are presented in the inset of Fig.6 as semi-logarithmic plots. Non-linear least squares analysis was applied to obtain the decay constant, k_1' . A plot of k_1' vs. $[\text{GVL}]$ is shown in the main panel of Fig.6: the bimolecular rate constant, k_1 , was obtained as linear LSQ slope. The PLP-RF experiments are still in progress; at the current stage of our study we propose $k_1(300 \text{ K}) = (1.96 \pm 0.31) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.4. RR Determination of $k_1(\text{OH} + \text{GVL})$

The RR experiments were carried-out at $T = (301 \pm 4) \text{ K}$ reaction temperature, in $P = 1060 \text{ mbar}$ synthetic air.

The rate constant ratio k_1/k_3 was determined by comparing the rate of loss of GVL to that of the reference compound, ethyl-acetate:



The kinetic analysis assumes that loss of the organic reactants occurs only by reactions (1) and (3) and that there are no processes that regenerate the organic reactants. That is, the standard RR expression was used to evaluate the experimental data:

$$\ln \left(\frac{[\text{GVL}]_0}{[\text{GVL}]_t} \right) = \left(\frac{k_1}{k_3} \right) \times \ln \left(\frac{[\text{EtAc}]_0}{[\text{EtAc}]_t} \right) \quad (\text{VI})$$

where $[\text{GVL}]_0$, $[\text{GVL}]_t$, $[\text{EtAc}]_0$ and $[\text{EtAc}]_t$ are the concentrations at time t_0 and t , respectively.

The measured relative rate data plotted according to Equation (VI) are presented in Figure 7. Linear least squares analysis has supplied $k_1 \times k_3^{-1} = 2.47 \pm 0.12$. The rate constant ratio has been translated to absolute k_1 by taking $k_3 = (1.67 \pm 0.22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ from [16] and to give $k_1 = (4.11 \pm 0.38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

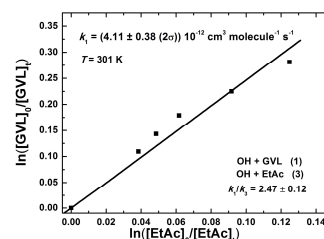


Fig.7. Relative-rate kinetic plot: the slope of the straight line gives the rate constant ratio of $k_1(\text{OH} + \text{GVL}) / k_3(\text{OH} + \text{EtAc})$.

3.5. PLP-RF Determination of $k_2(\text{OH} + \text{ELA})$

The pulsed-laser photolysis resonance-fluorescence determination of the rate constant for the reaction of ethyl-levulinate with hydroxyl radicals has been achieved in a very similar manner to that of the $\text{OH} + \gamma$ -valerolactone reaction discussed in Section 3.3. The experimental graphs, analogous with those of Fig.6 for $\text{OH} + \text{GVL}$ (1), are presented for the $\text{OH} + \text{ELA}$ (2) reaction in Fig.8.

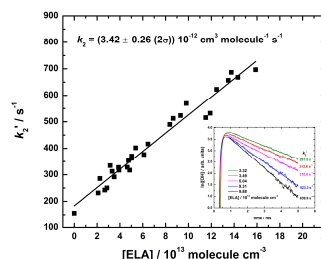


Fig.8. Plot of pseudo-first-order decay constant vs. the ELA concentration determined by PLP-RF experiments: the slope provides k_2 . The inset shows typical OH-decays, and single-exponential fit results to get the decay constant, k_2' .

Table 2

Experimental conditions and kinetic results for the PLP-RF study of reaction OH + ELA (2) ($T = 298 \pm 1$ K, $P = 85 \pm 1$ mbar He).^a

[OH] ₀ ^{b,e}	[ELA] ^c	k_2' (s ⁻¹)	k_2 ^d
5.5 (28)	2.10–19.5	126–697	3.42±0.26
10.7 (12)	2.30–16.2	145–658	3.29±0.36
2.9 (12)	2.51–23.9	124–658	3.15±0.68
3.2 (18)	1.31–14.3	133–647	3.63±0.64 ^f

^a Errors given here and throughout the paper refer to 2σ precision. ^b In 10¹¹ molecule cm⁻³; [OH]₀ has been estimated by the laser energy, HNO₃ concentration and taking unity photodissociation quantum yield. ^c In 10¹³ molecule cm⁻³. ^d In 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. ^e The number of k_2' determinations are given in the parenthesis. ^f 1 Hz laser repetition frequency, the other runs were done with 2 Hz.

As seen in Table 2, several series of bimolecular rate constant determinations were performed in order to improve the reliability of the results. A factor of ~4 variation in [OH]₀, achieved by varying the laser intensity or the HNO₃ concentration, and the use of 1 Hz laser repetition frequency instead of the regular 2 Hz, have resulted in no systematic variation of the rate constants determined. The final results from our current work is the non-weighted average of the k_2 values listed in Table 2, that is, $k_2(\text{OH} + \text{ELA}, 298 \text{ K}) = (3.37 \pm 0.48) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, where the error given is recommend as 2σ accuracy.

3.6. Reactivity of OH with GVL and ELA

We have determined the following rate constants for the GVL reaction by using three different kinetic methods: DF-RF: 3.17, PLP-RF: 1.96, RR: 4.11, all in 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. At the current stage of our research, the non-weighted average is proposed for the rate constant of the reaction of OH radicals with γ-valerolactone:

$$k_1(300 \text{ K}) = (3.1 \pm 1.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

As far as we are aware, no kinetic study has been reported for the OH + GVL (1) reaction, and, in fact, none for any OH + cyclic-ester reaction. The rate constant of OH + GVL (1) is close to that of the OH + ethyl-propionate (CH₃CH₂C(O)OCH₂CH₃) reaction, $(2.14 \pm 0.30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17], suggesting that cyclic esters may have similar reactivity towards OH than their open-chain counterparts.

The following rate constant is proposed by the PLP-RF investigations of our present work for the reaction of OH radicals with ethyl levulinate:

$$k_2(298 \text{ K}) = (3.37 \pm 0.48) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

To our knowledge, this is the first kinetic data reported for this reaction, and no other OH + oxo-ester reaction has been studied either. Application of the structure-reactivity (SAR) estimation procedure developed by Atkinson and co-workers [18] provides $k_2 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$). This is ~40% overestimate of the experimental value and may be

attributed to that the rate enhancement effect of the C–H bond in the beta position is less pronounced for the studied OH + oxo-ester reaction than that implemented in the SAR method [18].

GVL and ELA photodissociate only at short wavelengths, it does not hydrolyze [7] [6], and so their atmospheric depletion takes place predominantly via reaction with OH radicals. With a typical tropospheric OH concentration of $[\text{OH}]_{\text{global}} \approx 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ and by utilizing the OH reaction rate constants from our current work, the atmospheric lifetimes, $\tau \approx (k \times [\text{OH}]_{\text{global}})^{-1}$, of 7 days are estimated for both GVL and ELA ($T = 298 \text{ K}$). These short lifetimes indicate a likely fast complete degradation of ELA and GVL in the troposphere: the carbon centered free radicals formed from GVL and ELA undergo a series of fast reactions in the atmosphere, involving peroxy- and alkoxy radicals as known for analogous systems. The short lifetimes imply sustainability of the studied 2G biofuels concerning their likely negligible impact on global warming and deterioration of air quality.

Acknowledgements

This work has been supported by the Hungarian Scientific Research Fund OTKA (Contract OMFB-00991/2009).

References

1. J. Tollefson, Nature (2008) 670-671 DOI 10.1038/452670b.
2. D. Hayes, Catalysis Today (2009) 138-151 DOI 10.1016/j.cattod.2008.04.017.
3. S. W. Fitzpatrick Production of Levulinic acid from Carbohydrate-Containing Materials. 1997.
4. D. J. Hayes; S. W. Fitzpatrick; H. M. H. B; J. R. H. Ross; M. Kamm, Biorefineries: Industrial Processes and Products, Wiley, Weinheim, 2005.
5. H. Mehdi; V. Fábos; R. Tuba; A. Bodor; L. Mika; I. Horváth, Topics in Catalysis (2008) 49-54 DOI 10.1007/s11244-008-9047-6.
6. I. Horváth; H. Mehdi; V. Fábos; L. Boda; L. Mika, Green Chemistry (2008) 238-242 DOI 10.1039/b712863k.
7. M. Farkas, *Unpublished results*, Chemical Research Center, Budapest, 2010.
8. G. Kovács; J. Zádor; E. Farkas; R. Nádasdi; I. Szilágyi; S. Dóbbé; T. Bérces; F. Márta; G. Lendvay, Physical Chemistry Chemical Physics 9 (31) (2007) 4142-4154
9. S. Dóbbé; L. Khachatryan; T. Bérces, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93 (8) (1989) 847-852
10. Farkas; E. Kinetic Studies of Selected Elementary Reactions of Acetone and the Acetonyl Radical, PhD Thesis. Technical University of Budapest, Budapest, 2005.
11. G. Kovács; T. Szász-Vadász; V. Papadimitriou; S. Dóbbé; T. Bérces; F. Márta, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 87 (1) (2005) 129-138

12. Pearlyn D.; Pereira D.; Kathirgamanthan P., *Journal of the Natural Science Council of Sri Lanka* 5 (1977) 41-58
13. V. Fábos; K. Gabriella; H. Mehdi; B. László; I. Horváth, *Energy & Environmental Science* (2009) 767-769 DOI 10.1039/b900229b.
14. K. Ohbayashi; H. Akimoto; I. Tanaka, *Journal of Physical Chemistry* (1977) 798-802
15. J. Moriarty; J. Wenger; H. Sidebottom, *Chemphyschem* (2010) 3980-3986 DOI 10.1002/cphc.201000503.
16. A. ElBoudali; S. LeCalvé; G. LeBras; A. Mellouki, *Journal of Physical Chemistry* (1996) 12364-12368
17. P. Dagaut; T. Wallington; R. Liu; M. Kurylo, *Journal of Physical Chemistry* (1988) 4375-4377
18. E. Kwok; R. Atkinson, *Atmospheric Environment* (1995) 1685-1695

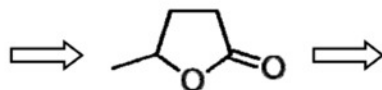
Kinetic study of the elementary reaction of OH radicals with γ -valerolactone in the gas phase using the fast discharge flow technique

Dóra Zsibrita

e-mail: dora.zsibrita@gmail.com

Supervisors: Mária Farkas
Chemical Research Center,
Hungarian Academy of Sciences
farkasmaria@chemres.hu
Sándor Dóbbé
Chemical Research Center,
Hungarian Academy of Sciences
dobe@chemres.hu

γ -valerolactone (GVL) is a naturally occurring C5 fruit lactone and a frequently used food additive. It can be produced with high efficiency from cellulose, as it has been demonstrated recently by a group of organic chemists at the ELTE University [1]. Its favourable physical and chemical properties make GVL a promising renewable source for the production of energy and for use as a basic material in the chemical industry to replace in a part fossil fuels and feedstocks.



Motivated by the scientific interest and potential practical significance of the subject, we have very recently launched a comprehensive research programme to study the photochemistry and reaction kinetics of GVL. As a first step, the rate coefficient of the reaction $\text{OH} + \text{GVL}$ (1) has been determined. The OH-reaction plays an important role in the combustion of GVL, as it is the case for the combustion of all organics, and it is this reaction that determines the atmospheric lifetime of GVL and therefore its effect on the chemistry of the atmosphere.

Kinetics of the gas-phase elementary reaction between γ -valerolactone and OH have been studied by using the fast discharge flow technique, depletion of the concentration of OH radicals in the reaction has been detected by resonance-fluorescence (DF-RF). The OH radicals were produced by reacting H atoms with NO_2 , H was obtained by microwave discharging of H_2 . The reaction was performed under pseudo-first-order conditions in high excess of γ -valerolactone over hydroxyl radicals.

The following rate coefficient has been determined:
 $k_1(298 \text{ K}) = (3.17 \pm 0.42) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. To our knowledge, this is the first kinetic result on the reaction of

OH with GVL and even it is the first result on the reaction of OH radicals with a cyclic ester. k_1 is a high value and consequently the atmospheric lifetime of GVL is short, $\tau \approx 7$ days.

Acknowledgement

Support by OTKA is acknowledged (contract 482/2009; OMFB-00992/2009).

References

- 1 Horváth I T, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika T L, γ -Valerolactone sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals, Green Chemistry 10 (2008), 238–242, DOI 10.1039/B712863K.

Study of γ -Valerolactone as a Diesel Blend: Engine Performance and Emission Characteristics

Á. Bereczky^{1*}, K. Lukács¹, M. Farkas², S. Dóbe^{2,*}

¹Department of Energy Engineering, BME, Budapest, Hungary

²Institute of Materials and Environmental Chemistry, MTA TTK, Budapest, Hungary

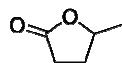
Abstract

γ -valerolactone (GVL) is a C5-cyclic ester that can be produced from biomass providing a potentially renewable fuel for transportation and feedstock for the chemical industry. Experiments were performed with fossil diesel (D), D + biodiesel (BD) and D + BD + GVL blends. A four cylinder, turbocharged direct injection diesel engine was used for the tests. The engine was coupled to a dynamometer to vary the load. CO, NO_x, THC and smoke emissions were measured by using a multi-channel gas analyser. Compared with D, and D + BD blends, addition of GVL had relatively little effect on engine performance and NO_x emissions, but reduced the concentration of CO and smoke significantly.

Introduction

Energy security and concerns related to climate change as well as the need to provide subsistence for rural communities have lead to worldwide interest in the production of biofuels over the past decades. The principal biofuels under consideration are alcohols (most notably bioethanol) and methyl esters of long chain fatty acids (FAMEs), usually also referred to as "biodiesel", which are typically used blended in gasoline and fossil diesel, respectively.

Life-cycle analyses have questioned the sustainability of many first generation biofuels, such as corn ethanol, stimulating worldwide interest in second generation (2G) biofuels. 2G biofuels are produced from non-edible lignocellulosic raw materials, which constitute a huge renewable source of biomass providing the potential of mitigating global warming. In recent years, very efficient catalytic methods have been developed for the production of γ -valerolactone (GVL) from carbohydrates [1, 2] and even directly from biomass feedstock [3]. GVL is a valuable platform molecule for the production of fine chemicals and it has been widely considered as a potential biofuel for use in transportation. In fact, however, no detailed engine study with GVL or GVL fuel blends have been performed so far.



γ -valerolactone (GVL)

As part of an ongoing research program on the applicability of GVL as a fuel in IC engines, and concerning its combustion kinetics, and atmospheric chemistry, we report here our very first results. The effect of GVL on diesel engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions was studied for assessing its potential as a diesel blend. Comparative experiments were performed with fossil

diesel, biodiesel–diesel, and diesel–biodiesel–GVL fuels.

Our preliminary tests showed GVL to have a low cetane number (CN) and it is known to have a comparable low heating value (Table 1). These drawbacks may be compensated, however, by its potentially advantageous effects on the emission characteristics when used blended in fossil diesel. In particular, the reduction of smoke emission would be of great value. Particulates (PM) associated with diesel exhaust are of very small size, they have large surface areas with adsorbed species some of which are strongly mutagenic and carcinogenic [4]. Moreover, according to a very recent comprehensive study [5], the contribution of soot (black carbon) to global warming is much higher than previously thought. Its impact on the climate is larger than that of methane and roughly amounts to two-thirds of that of carbon dioxide. Note that diesel emissions are major sources of black carbon worldwide [4].

2. Experimental

2.1 Test Engine Setup

The test engine facility has been described previously [6-8]. It can be divided into three main parts: (i), the compression ignition engine coupled to a dynamometer, (ii), an exhaust gas analyzer and (iii), measurement control and data acquisition units.

An off-road, four-cylinder, turbocharged, direct injection, water-cooled diesel engine with exhaust gas recirculation (Audi-VW) was used to perform the experiments. The main technical specifications of the engine were the following: bore \times stroke, 79.5 \times 95.5 mm; compression ratio, 19.5:1; maximum power, 66 kW at 4000 rpm; peak torque, 202 Nm at 4000 rpm; injection pressure, 180 bar. The diesel fuels were introduced into the engine from a fuel tank equipped

* Corresponding author: bereczky@energia.bme.hu

* Corresponding author: dobe.sandor@ttk.mta.hu

with a fuel mass flow meter (AVL 7030). All tests were performed on the unmodified diesel engine.

A Borghi & Saveri (type FE-350S) eddy-current dynamometer was used for loading the diesel engine. It allowed the breaking load (M) and rotation speed (N) to be varied in a wide range independently from each other (maximum power 257 kW, maximum speed 8000 rpm, maximum torque 1400 N m).

A Horiba Mexa-820 exhaust gas analyzer was applied to analyze engine emissions. The Horiba system has different modules to measure a variety of chemical species including the regulated emissions of NO/NO_x (NO + NO₂) using a chemiluminescence analyzer (H.CLD, CLA-53M), total unburned hydrocarbons (THC) using a flame ionization detector (H.FID, FIA-22), and CO/CO₂ using a nondispersive infrared (NDIR, AIA-23) detector. Before starting the measurements, the gas analyzer was calibrated by known gas mixtures. The emitted PM concentration was measured by a smoke meter (AVL-415). The sampling system was placed before the oxidation catalytic converter in the exhaust pipe of the engine. A K-type thermocouple (Omega Eng. Inc.) was used to monitor the exhaust gas temperature (EGT).

An integrated hardware-software system of units organised by a master PC and LabView programme made possible the on-line control of most of the experimental parameters and simultaneous measurement of engine performance and emission characteristics. The dynamometer settings and the engine throttle were controlled and the respective data acquired by a test assistant control system. Indication diagrams were obtained by measuring the pressure (P) inside one of the piston cylinders with a pressure transducer (Kistler KIAG 6031) which was connected to a charge amplifier. The crank angle (CA) positions needed were attained at the crankshaft by using an optical encoder (Hengstler RI32). The P -CA signals were fed into a SMETEC-COMBI PC indication system for data acquisition. The data acquisition system was externally triggered 1024-times in one revolution by the encoder. The measured emission, temperature and flow data were recorded also by a computer in real time.

2.2 Test Fuels

The fossil diesel (2-D), used as the base fuel and the biodiesel (FAME) were obtained from commercial sources in Hungary. GVL ($\geq 98\%$, FCC, FG) was supplied by Sigma-Aldrich (SAFC). Some properties of these fuels are given in Table 1.

Solubility tests were made prior to the preparation of fuel blends by visual inspection. γ -valerolactone (GVL) was well miscible with biodiesel (BD), but showed poor solubility in conventional diesel fuel (< 2.5 v/v% at room temperature). In a three-component blend, biodiesel served as a co-solvent mitigating this effect to quite some extent. A mixture of 10:3:1 (v/v) = 71.4% diesel (D) : 21.5% biodiesel (BD) : 7.1% γ -valerolactone (GVL) was found stable for a prolonged time at room temperature.

Table 1

Selected properties of fuels used in the experiments

Property	Diesel (2-D)	Biodiesel (FAME)	GVL
Lower heating value (MJ/kg)	43	~39	27
Density (g/cm ³), 15 °C	0.82	0.86–0.90 ^a	1.04
Kinematic viscosity (mm ² /s), 40 °C	2.5	3.5–5.0 ^a 1.9–6.0 ^b	2.1
Flash point (°C)	66	>120 ^a >130 ^b	96
Composition (wt%)			
C	87	77	60
H	13	12	8
O	0	11	32
Cetane number	55	>51 ^a >47 ^b	<10 ^c

^a EN 14214 limit. ^b ASTM D675 limit. ^c Determined by the standard test method EN ISO 5165:1999.

3. Results and Discussion

3.1 Operating Conditions

Engine performance and emission tests were carried out by using the following fuels: (i), 100% D; (ii), 76.9% D + 21.5% BD and, (iii), 21.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL. The varied experimental parameters were the engine break torque (M), i.e., load, and the engine speed (N). The break torque was set, on average, to 44, 87, 131 and 172 N m corresponding to 25, 50, 75 and 100% engine load, respectively. Tests were made at the engine rotational speeds of 1900, 2000, 2200, 2500 and 3000 rpm. Experiments with the different fuel blends were conducted back-to-back by maintaining the very same operational conditions in each run; measurements were done at 11 work points.

Several performance parameters and emission data were determined among which we report and discuss here the break power (BP), break specific fuel consumption ($BSFC$), break thermal efficiency (BTE) and P -CA indicator diagrams, as well as the exhaust gas concentrations for total unburned hydrocarbons (THC), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x) and smoke (PM).

3.2 Engine Performance

Break Power. Fig.1 shows the variation in engine power at maximum load with different engine speeds. As seen, there are no noticeable differences in the measured power output between the studied 100% D and 77% D + 23% BD fuels. Inclusion of GVL, that is, the use of the blend 71% D + 22% BD + 7% GVL results in systematically, but only slightly lower BP : on average, the engine power is less by 3.2% compared with the neat diesel fuel case. The reduction of break power by GVL is in accordance with the significantly lower calorific value of this blend component (Table 1). Biodiesel has also lower heating value than fossil diesel, but the reduction in break power for the D-BD blend is somewhat less than expected because of the possible

power recovery effects [9-11]. The brake power increases with the increase of engine speed approximately linearly up to ~2500 rpm for all tested fuels. At even higher speed, the change becomes slower likely due to a growing increase of engine friction losses.

BP has been found to increase linearly at constant speed with the increase of engine load which is the expected behaviour and reflects essentially the consistency of the results obtained with the current test apparatus.

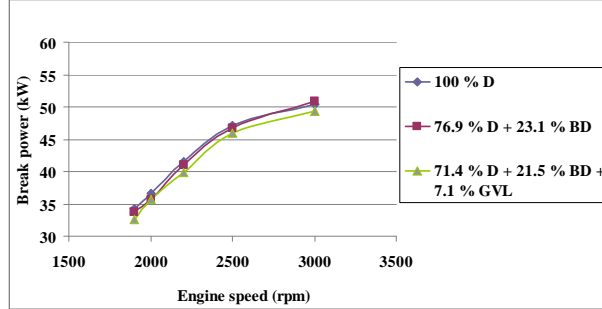


Fig.1. BP at full load as a function of engine speed for D, D-BD and D-BD-GVL blends.

Break Specific Fuel Consumption. Variation of *BSFC* with engine speed at maximum load is presented in Fig.2. The best performance was provided by the neat diesel fuel, while the three-component blend showed the highest specific fuel consumption. On average, *BSFC* for the (77% D + 23% BD) was higher by 2.7%, and that for the (71% D + 22% BD + 7% GVL) blend higher by 6.8% compared with 100% D.

BSFC is seen to go through a minimum at around 2400-2500 rpm with increasing engine speed (Fig.2). Similar *BSFC* curve was reported in the literature, e.g. in [12] and [13]. One possible explanation of the observed trend is that at lower speeds *BSFC* increases due to increased time for heat losses from the gas to the cylinder and piston wall and because of low the charging pressure, while at high rotational speeds, the increasing frictional losses reduce the fuel efficiency [14].

With the decrease in load, the *BSFC* decreases (Fig.3), but the trend remains the same for the three fuels as noted above. This observation may be explained by the higher percentage of increase in break power with load as compared to fuel consumption [9].

It is generally accepted that the fuel consumption of a diesel engine operated with biodiesel or oxygenate blends is higher compared to the base-line fossil diesel because of the need to compensate for the loss of heating values of the blending fuel components (see, e.g., in [7] and the recent review paper by Xue et al. [9]). Basically, this effect explains the higher specific fuel consumption for the diesel-biodiesel and diesel-biodiesel-GVL blends we have observed in our current work. The heating values of the 77% D + 23% BD and 71% D + 22% BD + 7% GVL blends are lower by ~2.3% and ~4.7%, respectively, compared to fossil diesel. These figures are to be compared with the respective increase in fuel consumption by 2.7% and 6.8%. Beside the lower heat content, the higher density

and higher viscosity of BD and GVL, as well as the engine type and operating conditions also affect the fuel efficiency that may serve as an explanation for the slightly higher fuel consumption than expected by the differences in the heating values.

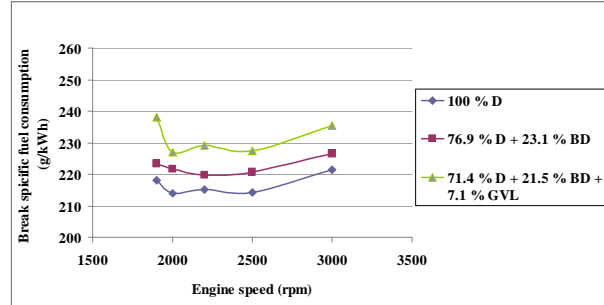


Fig.2. *BSFC* at full load as a function of engine speed.

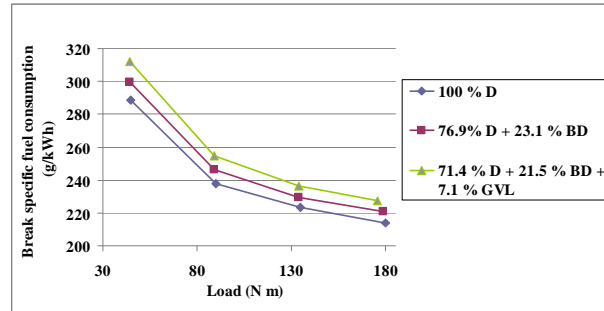


Fig.3. Variation of *BSFC* at 2500 rpm engine speed with 25, 50, 75 and 100% loads.

Break Thermal Efficiency. Fig.4 shows the variation of *BTE* vs. engine speed at maximum load and Fig.5 gives its variation on engine load at 2500 rpm. The *BTE*-*N* curves first increase, then decrease with increasing rotational speed, the maxima being at around 2500 rpm (Fig.4). The observed maximal thermal efficiency is practically the same for the three fuels studied: $38.8 \pm 0.1\%$. *BTE* is the reciprocal of *BSFC* normalized to the heating value of the fuel. Thus, the observations concerning *BTE* are fully consistent with the slight increase of the fuel consumption for the D-BD and D-BD-GVL blends due to their lower heating values as discussed in the previous paragraph.

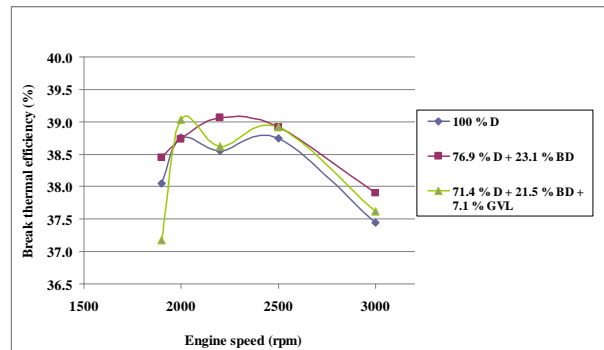


Fig.4. *BTE* at full load as a function of engine speed.

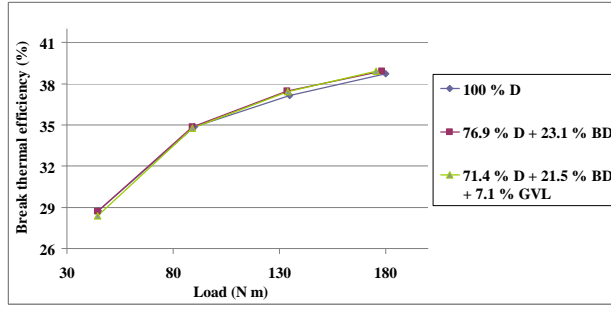


Fig.5. Variation of *BTE* at 2500 rpm engine speed with 25, 50, 75 and 100% loads.

Indicator Diagram. Fig.6 displays a representative example (50% load at 2500 rpm) of the measured in-cylinder pressure (*P*) versus crank angle (*CA*) data for the three fuels under study. The *P*–*CA* traces shown present a typical bimodal pressure history characteristic for CI engines indicating a phase of premixed combustion followed by a phase of diffusion combustion [14]. The *P*–*CA* diagrams revealed little change with change of fuels under all conditions similar to the 50% load and 2500 rpm case depicted in Fig.6. Consequently, the rate of heat release was also very similar for the D, D-BD and D-BD-GVL fuel samples under the same operating conditions [15]. These features which are attributed to the underlying combustion processes in the engine are consistent with the observed relatively small variation of the performance parameters of the tested three fuels.

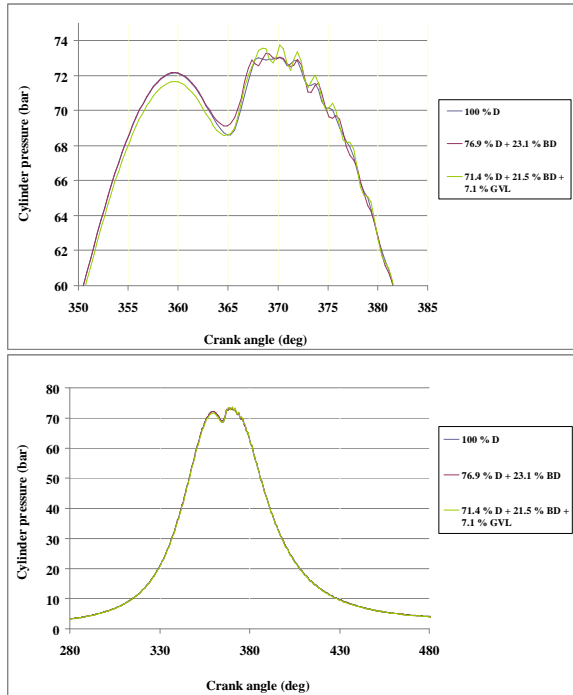


Fig.6. In-cylinder pressure (*P*) versus crank angle (*CA*) at 50% load and 2500 rpm engine speed.

3.2 Exhaust Emissions

Total Unburned Hydrocarbons (THC). At maximum load of the engine, the unburned HC in the exhaust gas

was significantly less when the fossil diesel was replaced by the diesel-biodiesel blend, and it was even further reduced in the case of the GVL-containing fuel (Fig.7). However, in practical applications when the engine is operated at lower loads, this advantageous effect would be less pronounced (Fig.8). One straightforward explanation for the reduced *THC* is the oxygen content of BD and GVL which may lead to more complete combustion [9, 16, 17].

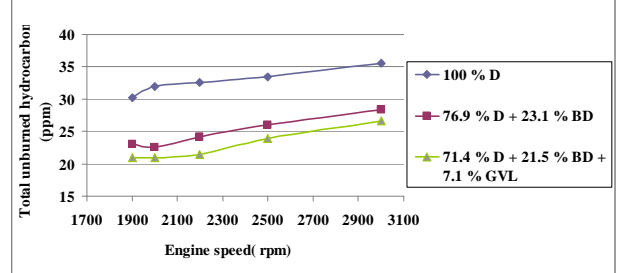


Fig.7. Emitted *THC* at full load as a function of engine speed.

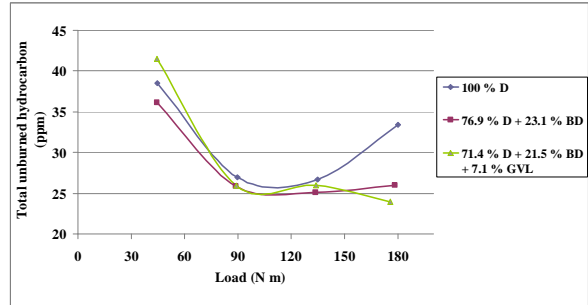


Fig.8. Variation of *THC* at 2500 rpm engine speed with 25, 50, 75 and 100% loads.

Carbon monoxide (CO). The emitted CO at full engine load was reduced very significantly by the oxygen-containing blending components in the medium range of engine speed (Fig.9). On the other hand, the CO concentration was practically the same for all three fuels tested and increased with decreasing engine load at constant rotational speed (Fig.10). This latter observation can be explained by that lower loads result in lower combustion temperature giving rise to less complete combustion and hence an increased emission of CO [7, 18]. Most of the papers in the literature report that CO emissions reduce when fossil diesel is replaced by biodiesel or biodiesel-oxygenate blends due to the higher oxygen content and lower carbon to hydrogen ratio [9] of these fuels which is basically consistent with our present findings.

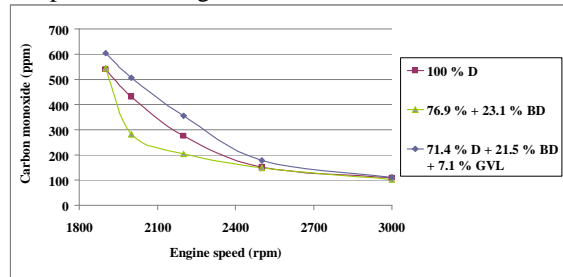


Fig.9. Emitted CO at full load as a function of engine speed.

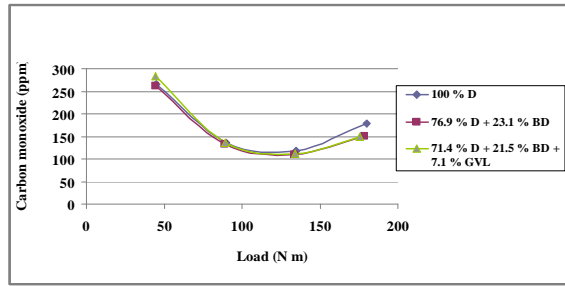


Fig.10. Variation of CO at 2500 rpm engine speed with 25, 50, 75 and 100% loads.

Nitrogen Oxides (NO_x). NO_x formation was found to decrease with an increase in engine speed at full load (Fig.11) that may have been primarily caused by a shorter residence time that was available for NO_x formation [9, 11]. As load grew (Fig.12), the temperature became higher in the combustion chamber and NO_x increased due to the strong temperature dependence of its formation [19, 20]. Favourably, the NO_x emissions were very close to each other concerning the tested three fuels in contrast with many literature sources that reported an increase of NO_x when blends of biodiesel or other oxygenates were compared with conventional diesel fuel [9, 19].

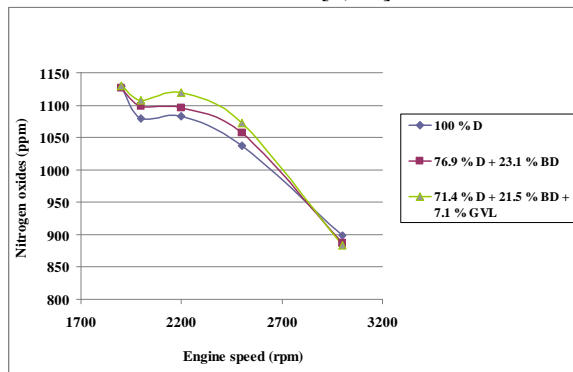


Fig.11. Emitted NO_x at full load as a function of engine speed.

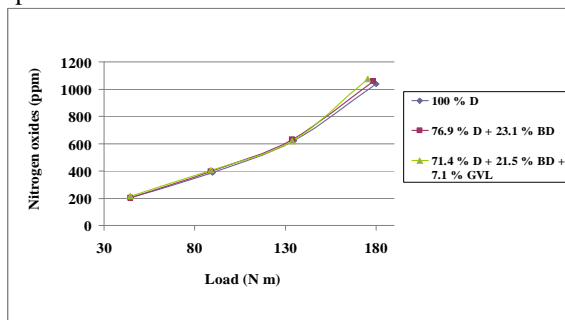


Fig.12. Variation of NO_x emission at 2500 rpm engine speed with 25, 50, 75 and 100% loads.

Smoke (PM). The emitted smoke concentrations are shown in Fig.13 and Fig.14 as a function of engine speed at 100% load and plotted against the engine load at 2500 rpm, respectively. A very significant decrease in PM was observed when fossil diesel was replaced by the tested blends. At full load, the average reduction in smoke was 23% for the 77% D + 23% BD blend, and it was 47% for 71% D +

22% BD + 7% GVL compared to 100% D. The reducing effect was more pronounced at high engine loads and slower rotations, but it was significant at all conditions. Also, the trend remained the same, including the effect of GVL to provide an additional reduction of smoke emissions.

The PM concentration in the exhaust decreased with increasing engine speed for the tested three fuels (Fig.13). Similar observation was reported in several other papers in the literature and attributed to an increase in turbulence effects which enhance the extent of complete combustion [9]. At constant speed the increased engine load was found to result in higher PM emission (Fig.14) which can be understood by the effect of increased fuel amount, decreased air-to-fuel ratio and hence a less complete combustion (see, e.g. [21] and the review by Xue et al. [9]).

Our results support the conclusion of most of the literature studies that biodiesel and other oxygenates reduce the smoke emission of diesel engines by providing extra oxygen for a more complete combustion [9]. In several works, e.g. in [22] and as presented in the thorough literature overview by Boot and co-workers [23], a strong reduction of smoke with the increase of oxygen mass fraction of diesel blends was reported. We have experienced similarly strong decrease by using GVL as a blending agent. GVL has high oxygen content (Table 1) and, although it was used just in 7%, it had increased the oxygen mass fraction in the three-component diesel blend substantially giving rise to a drop in the PM concentrations compared to both the D and D + BD fuel samples. Beside the oxygen mass fraction, the molecular structure of the oxygenate plays also a role in the sooting behaviour. Boot and co-workers observed an extraordinary large smoke reduction by blending cyclohexanone to fossil diesel [23]. Cyclohexanone, similarly to GVL, is a cyclic oxygenate, it also has low cetane number (low reactivity) and relatively low heating value. The strong reduction of particulate emissions by cyclic oxygenates can be due to their enhanced trapping efficiency in converting fuel carbon into non-sooting species hindering the formation of the first ring structures of soot formation.

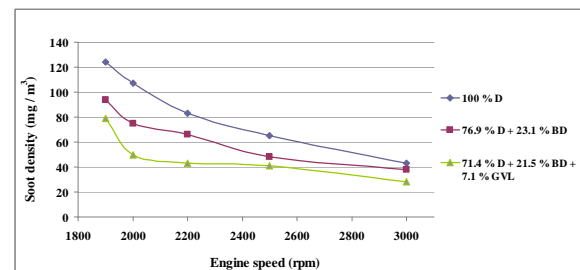


Fig.13. Emitted smoke concentration at full load as a function of engine speed.

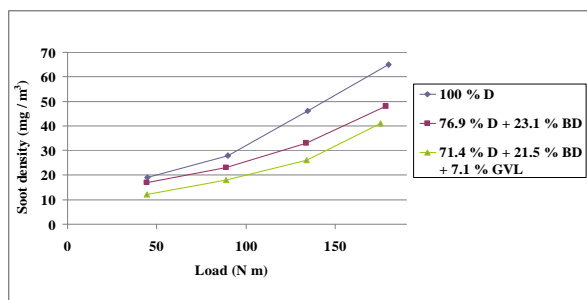


Fig.14. Variation of smoke emission at 2500 rpm engine speed with 25, 50, 75 and 100% loads.

4. Conclusions

(i) The best engine performance, concerning power and fuel consumption was observed with 100% fossil diesel (D), but it was practically the same with the 77% D + 23% biodiesel (BD) blend and was worse only slightly when the 71% D + 22% BD + 7% GVL blend was used in the experiments.

(ii) The *THC* and CO emissions decreased substantially in the order of the fuels $D > D + BD > D + BD + GVL$. Favourably, and in contrast with many literature reports, we did not observe noticeable enhancement of NO_x emissions by using the oxygenated blending components BD and GVL.

(iii) The smoke concentration of the exhaust was diminished significantly with the D + BD fuel compared to neat diesel, and it was even further reduced, on average by 47% using the GVL-containing blend.

Acknowledgements

This work has been supported by the Hungarian Research Fund OTKA (contract OMFB-00992/2009) as well as the National Development Agency, Grant No. KTIA_AIK_12-1-2012-0014. This work is connected also to the scientific program of "Development of quality-oriented and harmonized R+D+I strategy and functional model at BME" (ID: TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) project The authors appreciate the technical assistance in the experiments by Drs I. Szilágyi and G. L. Zügner as well as the undergraduate students Messrs Á. Baksza, Á. Illés, D. Kiss, A. Pap and D. Szép.

References

1. I. Horváth; H. Mehdi; V. Fábos; L. Boda; L. Mika, *Green Chemistry* (2008) 238-242
2. H. Mehdi; V. Fábos; R. Tuba; A. Bodor; L. Mika; I. Horváth, *Topics in Catalysis* (2008) 49-54.
3. A. Galletti; C. Antonetti; E. Ribechini; M. Colombini; N. Di Nasso; E. Bonari, *Applied Energy* 102 (2013) 157-162.
4. J. Gaffney; N. Marley, *Atmospheric Environment* 43 (1) (2009) 23-36.
5. J. Tollefson, *Nature News* (2013) doi: 10.1038/nature.2013.12225.
6. F. Lujaji; A. Bereczky; M. Mbarawa, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4490-4496.
7. F. Lujaji; L. Kristóf; A. Bereczky; M. Mbarawa, *Fuel* 90 (2) (2011) 505-510.

8. T. Kivevele; L. Kristóf; A. Bereczky; M. Mbarawa, *Fuel* 90 (8) (2011) 2782-2789.
9. J. Xue; T. Grift; A. Hansen, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15 (2) (2011) 1098-1116.
10. S. Basha; K. Gopal; S. Jebaraj, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 13 (6-7) (2009) 1628-1634.
11. E. Buyukkaya, *Fuel* 89 (10) (2010) 3099-3105.
12. H. Hazar, *Renewable Energy* 34 (6) (2009) 1533-1537.
13. A. Pal; A. Verma; S. Kachhwaha; S. Maji, *Renewable Energy* 35 (3) (2010) 619-624.
14. J. B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, Inc., New York, St Louis, etc, 1988.
15. Á. Bereczky; K. Lukács; M. Farkas; S. Dóbbé: to be published, 2013.
16. A. Tsolakis; A. Megaritis; M. Wyszynski; K. Theinnoi, *Energy* 32 (11) (2007) 2072-2080.
17. F. Wu; J. Wang; W. Chen; S. Shuai, *Atmospheric Environment* 43 (7) (2009) 1481-1485.
18. H. Chen; J. Wang; S. Shuai; W. Chen, *Fuel* 87 (15-16) (2008) 3462-3468.
19. K. Varatharajan; M. Cheralathan, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (6) (2012) 3702-3710.
20. J. Warnatz; U. Maas; R. W. Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer-Verlag, Heidelberg, New-York, 2001.
21. H. Raheman; S. Ghadge, *Fuel* 86 (16) (2007) 2568-2573.
22. Y. Ren; Z. Huang; H. Miao; Y. Di; D. Jiang; K. Zeng; B. Liu; X. Wang, *Fuel* 87 (12) (2008) 2691-2697.
23. M. Boot; P. Frijters; C. Luijten; B. Somers; R. Baert; A. Donkerbroek; R. Klein-Douwel; N. Dam, *Energy & Fuels* 23 (2009) 1808-1817.

Effect of γ -Valerolactone Blending on Engine Performance, Combustion Characteristics and Exhaust Emissions in a Diesel Engine

Ákos Bereczky^{1*}, Kristóf Lukács¹, Mária Farkas², Sándor Dóbe^{2*}

¹Department of Energy Engineering, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary

²Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

Email: bereczky@energia.bme.hu, dobe.sandor@ttk.mta.hu

Received **** 2014

Copyright © 2014 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

γ -valerolactone (GVL) is a C5-cyclic ester that can be produced from biomass providing a potentially renewable fuel for transportation and feedstock for the chemical industry. Experiments were performed with fossil diesel (D), D + biodiesel (BD) and D + BD + GVL blends. A four-cylinder, turbocharged direct injection diesel engine was used for the tests. The engine was coupled to a dynamometer to vary the load. CO, NO_x, THC and smoke emissions were measured by using a multi-channel gas analyzer. Combustion characteristics were assessed by in-cylinder pressure data with respect to crank angle and the derived heat release rates. Compared with D, and D + BD blends, addition of GVL had relatively little effect on engine performance and NO_x emission, but reduced the exhaust concentration of CO, unburned fuel and smoke significantly. The smoke reduction is particularly notable in view of the very recent suggestion that black carbon is the second most important greenhouse gas in the atmosphere next to carbon dioxide. No diesel engine study with GVL has been reported so far.

Keywords

Second Generation Biofuel, γ -Valerolactone, Diesel Blend, Engine Performance, Emissions

1. Introduction

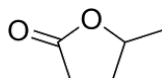
Energy security and concerns related to climate change as well as the need to provide subsistence for rural

*Corresponding author.

communities have led to worldwide interest in the production and use of biofuels over the past decades (see e.g. [1] and a selection of recent review articles in [2]). The principal biofuels under consideration are alcohols (most notably bioethanol) and methyl esters of long chain fatty acids (FAMES), usually also referred to as “biodiesel”, which are typically used blended in gasoline and fossil diesel, respectively.

Life-cycle analyses have questioned the sustainability of many first generation biofuels, such as corn ethanol, stimulating worldwide interest in second generation (2G) biofuels. 2G biofuels are produced from non-edible lignocellulosic raw materials, which constitute a huge renewable source of biomass providing the potential of mitigating global warming [3] [4].

Following the pioneering work of Horváth and co-workers [5] [6], multiple catalytic methods have been developed in recent years for the production of γ -valerolactone (GVL) from carbohydrates [7] [8] and even directly from biomass feedstock [9] [10]. GVL is a sweet odour cyclic ester that occurs naturally in fruits and it has long been used as a food additive. It is liquid in a wide temperature range (-30°C - 208°C), which does not hydrolyze and form peroxides, therefore it is easy and safe to store and transport.



γ -valerolactone (GVL)

In recent years, GVL has become the focus of interest for organic chemists as a sustainable, versatile platform molecule and for use as a green solvent: an excellent review of the subject has been published [8]. GVL has been widely considered also as a potential biofuel. In contrast with this, to our knowledge, there has been just a single study published on the application of GVL as an automotive fuel: mixtures of 90% (v/v) conventional gasoline with 10% GVL and with 10% ethanol have been demonstrated to have practically the same research octane numbers and similar physical properties [5]; no engine performance and emission issues were addressed, however.

As part of an ongoing research program on the applicability of GVL as a fuel in IC engines, and concerning its combustion kinetics, and atmospheric chemistry, we report here our first results. The effect of GVL on diesel engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions was studied for assessing its potential as a diesel blend. Comparative experiments were performed with fossil diesel, diesel-biodiesel and diesel-biodiesel-GVL fuels.

Our preliminary tests showed GVL to have a low cetane number (CN) and it is known to have a comparable low heating value (**Table 1**). These drawbacks may be compensated, however, by its potentially advantageous effects on the emission characteristics when used blended in fossil diesel. In particular, the reduction of smoke emission would be of great value. Particulates (*PM*) associated with diesel exhaust are of very small size; they have large surface areas with adsorbed species; some of which are strongly mutagenic and carcinogenic [11]. Moreover, according to a very recent comprehensive study, the contribution of soot (black carbon) to global warming is much higher than that previously thought [12]. Its impact on the climate is larger than that of methane and roughly amounts to two-thirds of that of carbon dioxide thus ranking black carbon the second largest man-made contributor to global warming [12]. Note that diesel emissions are major sources of black carbon worldwide [11].

2. Experimental

2.1. Test Engine Setup

The test engine facility has been described previously [13]–[15]. It can be divided into three main parts: 1), the compression ignition engine coupled to a dynamometer, 2), an exhaust gas analyzer and 3), measurement control and data acquisition units (**Figure 1**).

An off-road, four-cylinder, turbocharged, direct injection, water-cooled diesel engine with exhaust gas recirculation (Audi-VW 1.9L TDI) was used to perform the experiments. The main technical specifications of the engine were the following: bore \times stroke, 79.5×95.5 mm; compression ratio, 19.5:1; maximum power, 66 kW at 4000 rpm; peak torque, 202 Nm at 4000 rpm; injection pressure, 180 bar. The diesel fuels were introduced into the engine from a fuel tank equipped with a fuel mass flow meter (AVL 7131). All tests were performed on the unmodified diesel engine.

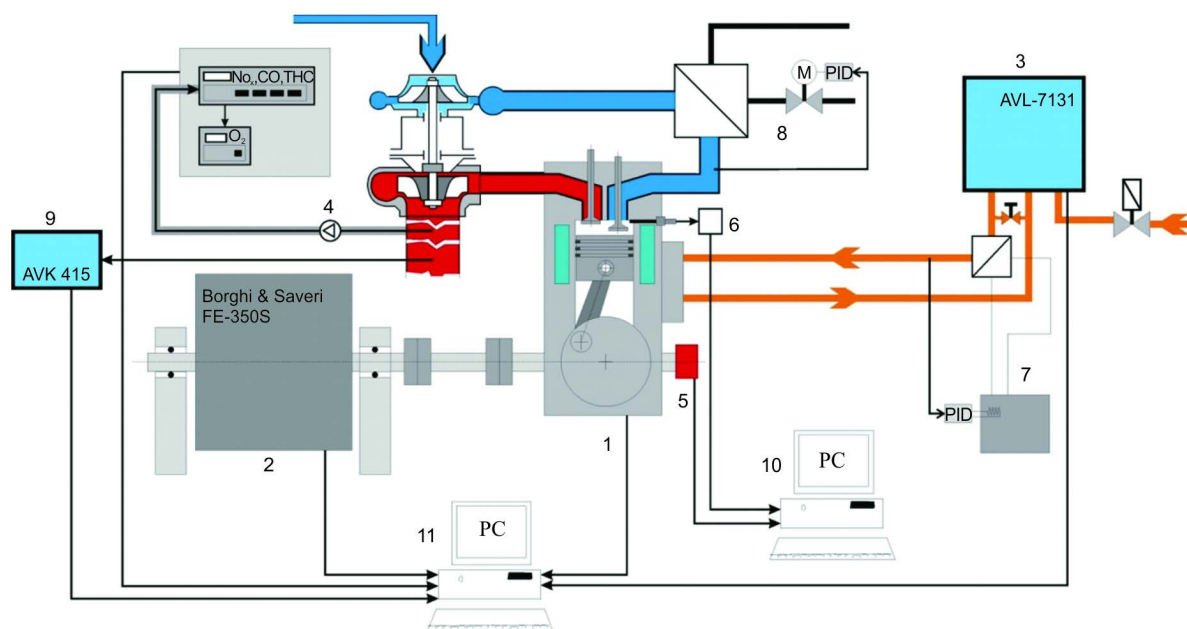


Figure 1. Schematic layout of the engine test bed: 1: VW-AUDI 1Z CI engine; 2: Borghi & Saveri eddy-current dynamometer; 3: fuel consumption measuring system; 4: Horiba emission analyser; 5: optical encoder; 6: piezo transducer with charge amplifier; 7: fuel temperature controller; 8: intercooler temperature controller; 9: smoke meter; 10: indication system; 11: test system controller PC.

A Borghi & Saveri (type FE-350S) eddy-current dynamometer was used for loading the diesel engine. It allowed the braking load (M) and rotation speed (N) to be varied in a wide range independently from each other (maximum power 257 kW, maximum speed 8000 rpm, maximum torque 1400 N m).

A Horiba Mexa-820 exhaust gas analyzer was applied to analyze engine emissions. The Horiba system has different modules to measure a variety of chemical species including the regulated emissions of NO/NO_x (NO + NO₂) using a chemiluminescence analyzer (H.CLD, CLA-53M), total unburned hydrocarbons (THC) using a flame ionization detector (H.FID, FIA-22), and CO/CO₂ using a nondispersive infrared (NDIR, AIA-23) detector. Before starting the measurements, the gas analyzer was calibrated by known gas mixtures. The emitted PM concentration was measured by a smoke meter (AVL-415). The sampling system was placed before the oxidation catalytic converter in the exhaust pipe of the engine. A K-type thermocouple (Omega Eng. Inc.) was used to monitor the exhaust gas temperature (EGT).

An integrated hardware-software system of units organised by a master PC and LabView programme made possible the on-line control of most of the experimental parameters and simultaneous measurement of engine performance and emission characteristics. The dynamometer settings and the engine throttle were controlled and the respective data acquired by a test assistant control system. Indication diagrams were obtained by measuring the pressure (p) inside one of the piston cylinders with a pressure transducer (Kistler KIAG 6031) which was connected to a charge amplifier. The crank angle (θ) positions needed were attained at the crankshaft by using an optical encoder (Hengstler RI32). The p - θ signals were fed into a SMETEC-COMBI PC indication system for data acquisition. The data acquisition system was externally triggered 1024-times in one revolution by the encoder. The measured emission, temperature and flow data were recorded also by a computer in real time.

2.2. Test Fuels

The fossil diesel (2-D), used as the base fuel, and the biodiesel (FAME) were obtained from commercial sources in Hungary. GVL ($\geq 98\%$, FCC, FG) was supplied by Sigma-Aldrich (SAFC). Some properties of these fuels are given in **Table 1**.

Solubility tests were performed prior to the preparation of fuel blends by visual inspection. γ -valerolactone (GVL) was well miscible with biodiesel (BD), but showed poor solubility in conventional diesel fuel (< 2.5 v/v% at room temperature). In a three-component blend, biodiesel served as a co-solvent mitigating GVL solubility to

Table 1. Selected properties of fuels used in the experiments.

Property	Diesel (2D)	Biodiesel (FAME)	GVL
Lower heating value (MJ/kg)	43	38 [16]	25 [17] [18]
Density (g/cm ³), 15°C	0.82	0.86 - 0.90 ^a	1.04
Kinematic viscosity (mm ² /s), 40°C	2.5	3.5 - 5.0 ^a 1.9 - 6.0 ^b	2.1
Flash point (°C)	66	>120 ^a >130 ^b	96
Composition (wt%)			
C	87	77	60
H	13	12	8
O	0	11	32
Cetane number	55	>51 ^a >47 ^b	<10 ^c

^aEN 14214 limit. ^bASTM D676 limit. ^cDetermined by the EN ISO 5165:1999 method.

quite some extent. A mixture of 10:3:1 (v/v) = 71.4% diesel (D): 21.5% biodiesel (BD): 7.1% γ -valerolactone (GVL) was found stable for a prolonged time at room temperature.

3. Results and Discussions

3.1. Operating Conditions

Engine performance and emission tests were carried out by using the following fuels: 1), 100% D; 2), 76.9% D + 23.1% BD and, 3), 71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL. The varied experimental parameters were the engine brake torque (M), *i.e.*, load, and the engine speed (N). The brake torque was set, on average, to 44, 87, 131 and 172 N m corresponding to 25%, 50%, 75% and 100% engine load, respectively. Tests were performed at the engine rotational speeds of 1900, 2000, 2200, 2500 and 3000 rpm. Experiments with the different fuel blends were conducted back-to-back by maintaining the very same operational conditions in each run.

Several performance parameters and emission data were determined among which we report and discuss here the brake power (BP), brake specific fuel consumption ($BSFC$), indicator diagrams, as well as the exhaust gas concentrations for total unburned hydrocarbons (THC), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x) and smoke (PM).

3.2. Engine Performance

3.2.1. Brake Power (BP)

The variation in engine power at maximum load with different engine speeds is shown in **Figure 2**. As seen, there are no noticeable differences in the measured power output between the studied 100% D and 77% D + 23% BD fuels. Inclusion of GVL, that is, the use of the blend 71% D + 22% BD + 7% GVL results in systematically, but only slightly lower BP : on average, the engine power is less by 3.2% compared with the neat diesel fuel case. The reduction of brake power by GVL is in accordance with the significantly lower calorific value of this blend component (**Table 1**). Biodiesel possesses also lower heating value compared with fossil diesel, but the reduction in brake power for the D-BD blend is somewhat less than expected because of the possible power recovery effects [19]-[21]. The brake power increases with the increase of engine speed approximately linearly up to ~2500 rpm for all tested fuels. At even higher speed, the change becomes slower likely due to a growing increase of engine friction losses. Moreover, BP has been found to increase linearly at constant speed with the increase of engine load which is the expected behavior and reflects essentially the consistency of the results obtained with the current test apparatus.

3.2.2. Brake Specific Fuel Consumption

Variation of $BSFC$ with engine speed at maximum load is presented in **Figure 3**. The best performance was

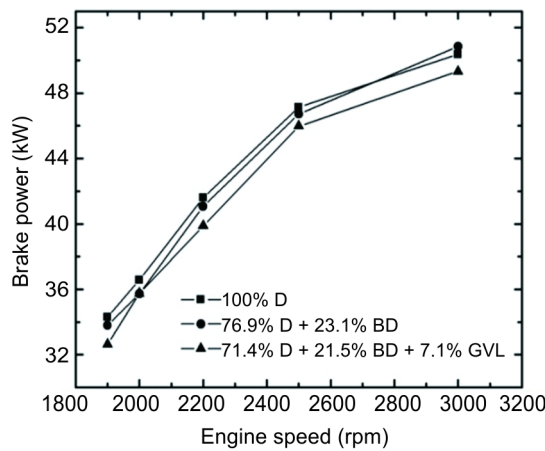


Figure 2. BP at full load as a function of engine speed for D, D-BD and D-BD-GVL blends.

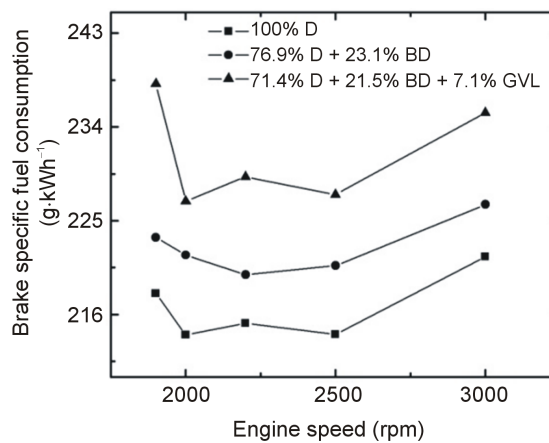


Figure 3. BSFC at full load as a function of engine speed.

provided by the neat diesel fuel, while the three-component blend showed the highest specific fuel consumption. On average, *BSFC* was higher by 2.7% when the (76.9% D + 23.1% BD) blend was used, and it was higher by 6.8% in the case of the (71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL) blend compared with 100% D.

BSFC is seen to go through a minimum at around 2400 - 2500 rpm with increasing engine speed (**Figure 3**). Similar *BSFC* curve was reported in the literature, e.g. in [22] and [23]. One possible explanation of the observed trend is that at lower speeds *BSFC* increases due to increased time for heat losses from the gas to the cylinder and piston walls and because of the lower charging pressure, while at high rotational speeds, the increasing frictional losses reduce the fuel efficiency [24].

With the increase in load, the *BSFC* decreases (**Figure 4**), but the trend remains the same for the three fuels as noted above. This observation may be explained by the higher percentage of increase in brake power with load as compared to fuel consumption [19].

It is generally accepted that the fuel consumption of a diesel engine operated with biodiesel or oxygenate blends is higher compared to the base-line fossil diesel because of the need to compensate for the loss of heating values of the blending fuel components (see, e.g., in [14] and the recent review paper by Xue *et al.* [19]). Basically, this effect explains the higher specific fuel consumption for the diesel-biodiesel and diesel-biodiesel-GVL blends we have observed in our current work. The heating values of the 76.9% D + 23.1% BD and 71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL blends are lower by ~2.7% and ~5.5%, respectively, compared to fossil diesel. These figures are to be compared with the respective increase in fuel consumption by 2.8% and 6.8%. Beside the lower heat content, the higher density and higher viscosity of BD and GVL, as well as the engine type and operating

conditions also affect the fuel efficiency that may serve as an explanation for the slightly higher fuel consumption than expected by the differences in the heating values.

3.2.3. Brake Thermal Efficiency

Figure 5 shows the variation of *BTE* vs. engine speed at maximum load and **Figure 6** gives its variation as a function of engine load at 2500 rpm. The *BTE-N* curves first increase, then decrease with increasing rotational speed, the maxima being at around 2500 rpm (**Figure 5**). The observed maximal thermal efficiency is practically the same for the three fuels studied: $38.8\% \pm 0.1\%$. *BTE* is the reciprocal of *BSFC* normalized to the heating value of the fuel. Thus, the observations concerning *BTE* are fully consistent with the slight increase of the fuel consumption for the D-BD and D-BD-GVL blends due to their lower heating values as discussed in the previous paragraph.

3.2.4. Indication Diagrams

The in-cylinder pressure versus crank angle data were measured at each test condition for the three fuels studied. *P-θ* traces for 100 consecutive cycles were recorded and then averaged to obtain a data set from which heat release rates were calculated. The calculation was based on the first law of thermodynamics for an open system assuming the contents of the combustion chamber to be uniform in temperature and pressure and to obey ideal gas law, supplying [14] [24]:

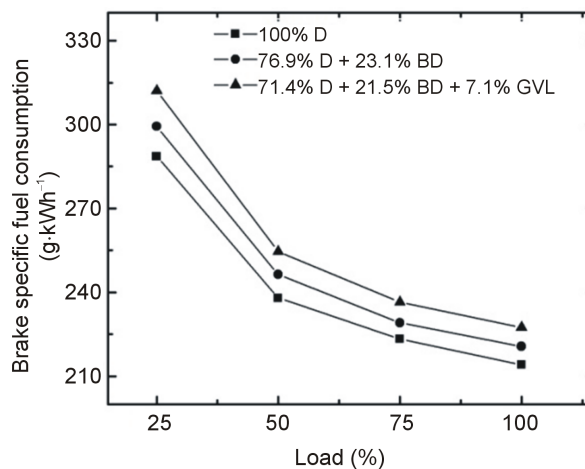


Figure 4. Variation of *BSFC* at 2500 rpm engine speed with increasing load.

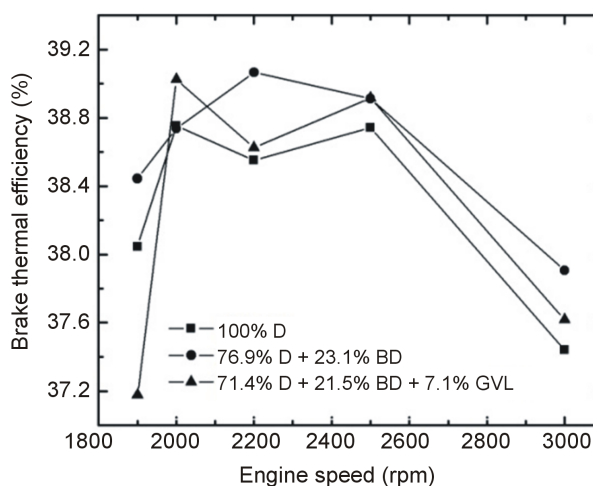


Figure 5. *BTE* at full load as a function of engine speed.

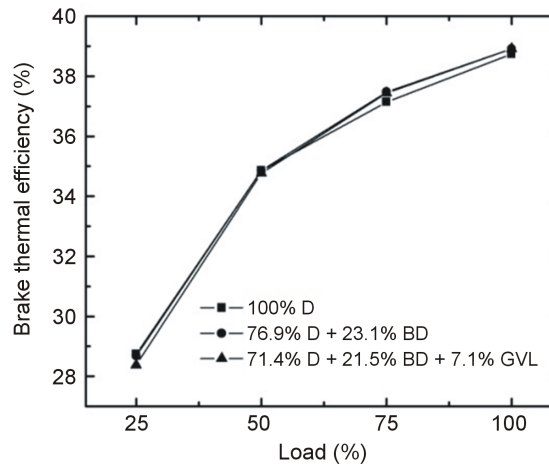


Figure 6. Variation of BTE at 2500 rpm engine speed with increasing load.

$$\frac{dQ_n}{d\theta} = \frac{1}{\gamma - 1} \left(\gamma p \frac{dV}{d\theta} + V \frac{dp}{d\theta} \right) \quad (1)$$

where: $\frac{dQ_n}{d\theta}$ is the net heat release rate [24] (hereafter called ‘heat release rate’ in short, *HRR*) and $\gamma = c_p/c_v$ is the ratio of the constant pressure and constant volume specific heat.

The measured in-cylinder peak pressures are presented in **Figure 7** as a function of engine speed at maximum load. The pressures are seen to increase with increasing speed up to about 2500 rpm and decrease above that for all three fuels studied. The fuel delivery advance angles increased from 8 to 12 *BTCD* (before top dead center) angles in the operation range of 1900 - 3000 rpm. The peak pressures are lower for the blended fuels compared with neat diesel, but the effect is less than one would expect by the reduced heating values: 100% D = 43, (76.9% D + 23.1% BD) = 41.9 and (71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL) = 40.6 MJ/kg. This very same picture has emerged for the brake power as presented and discussed in Section 3.2.1.

Figures 8-10 show the averaged pressure vs. crank angle traces and the derived *HRR* diagrams at full load operation with 1900, 2500 and 3000 rpm engine speed. The p - θ data points are seen to display little variation at each engine speed for the three fuels studied. The heat release diagrams reveal more differences, which are, however, also of small extent. These features are consistent with the observed relatively small differences in the performance parameters of the tested three fuels. The heat release diagrams in **Figures 8-10** present the bimodal distribution of *HRRs* which is characteristic for CI engines indicating a phase of premixed combustion followed by a phase of mixing controlled combustion [24].

The measured peak cylinder pressures at 1900 rpm engine speed and full load were 114.3, 113.21 and 113.4 bar for the fuels 100% D, 76.9% D + 23.1% BD and 71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL, respectively. Addition of GVL to the D + BD blend has left the peak pressure practically unchanged, which is understood by the compensating effect seen by the *HRR* diagram in **Figure 8**. The ignition delay time has slightly increased in the case of the three-component blend. This gave rise to an increased accumulation of fuel during the relatively longer delay period resulting in an increased *HRR* peak of the premixed combustion phase and so an increased gas pressure in the cylinder contrary to the lower heating value of the mixture. The pressure maximum occurred at 369.5°CA (degree crank angle) for the D-BD-GVL blend and it was at 370.4°CA for both D and the D-BD blends.

The peak cylinder pressures at the operating condition of 2500 rpm @ 100% load were 122.6, 122.0 and 121.1 bar for the fuels 100% D, 76.9% D + 23.1% BD and 71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL, respectively. That is, just a small decrease, on average less than 1%, was observed for the peak pressures at going from neat diesel to the two and three component blends; the maxima were at 369.5°CA for all three fuels studied. An inspection of the *HRR* graphs (**Figure 9**) unveils similar heat release rates for the oxygen-containing blends in the premixed combustion phase which are slightly more intense compared with fossil diesel, but there are no

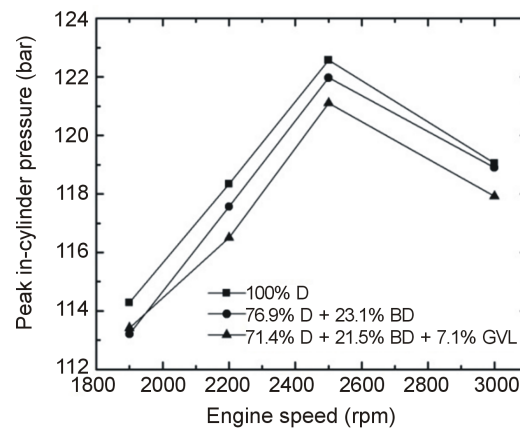


Figure 7. Peak in-cylinder pressures versus engine speed at full load.

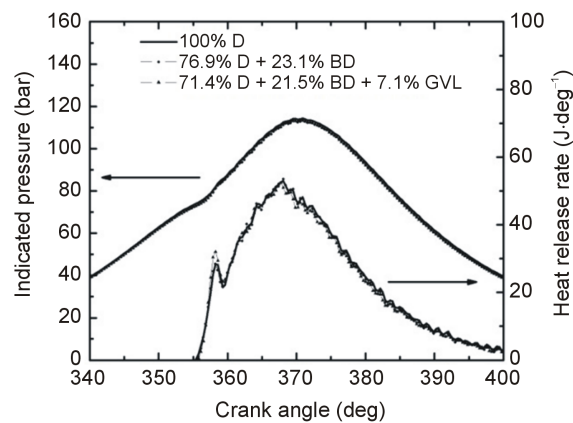


Figure 8. Variation of in-cylinder pressure and *HRR* versus crank angle at full load and 1900 rpm engine speed.

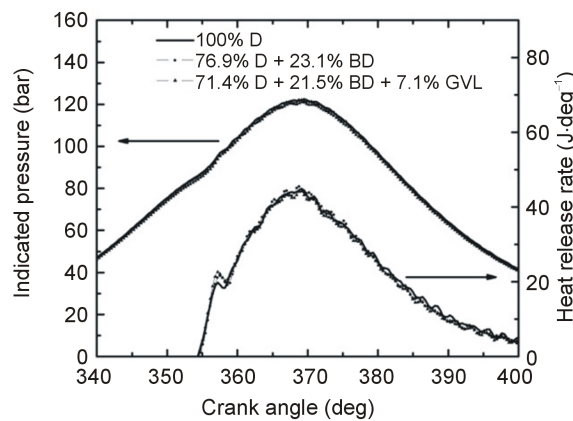


Figure 9. Variation of in-cylinder pressure and *HRR* versus crank angle at full load and 2500 rpm engine speed.

measurable differences in the ignition delays.

The maximum cylinder pressures measured at 3000 rpm engine speed and full load were the following: 100% D, 119.1 bar; (76.9% D + 23.1% BD), 118.9 bar; (71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL), 117.9 bar. That is, the pressures have displayed but small decrease similar to that observed at lower engine speeds. At the engine pa-

rameters of 3000 rpm and 100% load, the *HRR* diagrams have revealed a small, but definite increase of the ignition delay times in the order $D + BD + GVL > D + BD + GVL > D$ (**Figure 10**). As a consequence, the premixed combustion phase was the most intense when the engine was operated with the three-component fuel blend and it had the lowest intensity in the case of the fossil diesel fuel (**Figure 10**). Corresponding to the increased ignition delays, the maxima of the premixed combustion phase have shifted to slightly larger crank angles. Similar observations have been reported on the indication diagrams from comparative studies of diesel and biodiesel fuels [25], but the reverse trend of a decreasing ignition delay with increasing biodiesel content of diesel blends has been concluded by other authors, see, e.g. [21]–[26].

3.3. Exhaust Emissions

3.3.1. Total Unburned Hydrocarbons (THC)

At maximum load of the engine, the unburned fuel was significantly less in the exhaust gas when the fossil diesel was replaced by the diesel-biodiesel blend, and it was even further reduced in the case of the GVL-containing fuel (**Figure 11**). However, in practical applications when the engine is operated at lower loads, this advantageous effect would be less pronounced (**Figure 12**). One straightforward explanation for the reduced *THC* is the oxygen content of BD and GVL which may lead to more complete combustion [19] [27].

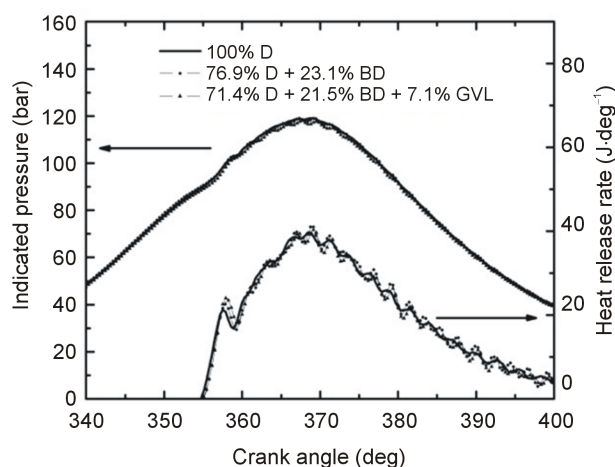


Figure 10. Variation of in-cylinder pressure and *HRR* versus crank angle at full load and 3000 rpm engine speed.

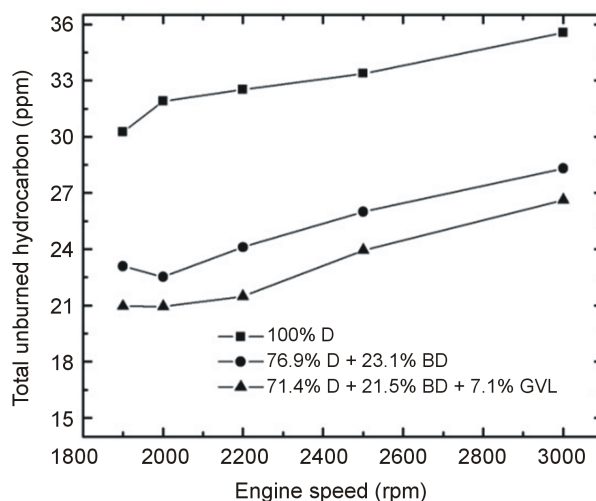


Figure 11. Emitted *THC* at full load as a function of engine speed.

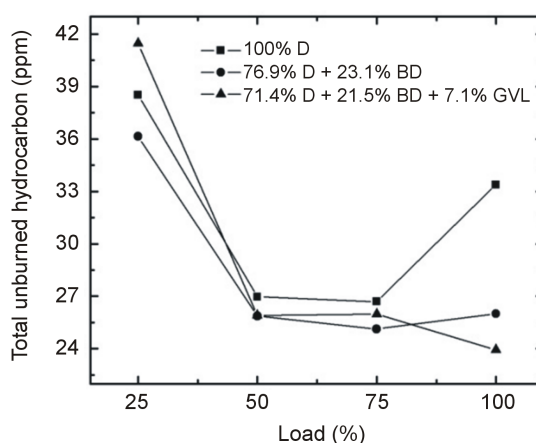


Figure 12. Variation of *THC* at 2500 rpm engine speed with increasing load.

3.3.2. Carbon Monoxide (CO)

The emitted CO at full engine load was reduced very significantly by the oxygen-containing blending components in the medium range of engine speed (**Figure 13**). On the other hand, the CO concentration was practically the same for all three fuels tested and increased with decreasing engine load at constant rotational speed (**Figure 14**). This latter observation can be explained by that lower loads result in lower combustion temperature and lower *EGT* (**Figure 15**) giving rise to less complete oxidation of the fuel and hence an increased emission of CO [14] [28]. Most of the papers in the literature report that CO emissions reduce when fossil diesel is replaced by biodiesel or biodiesel-oxygenate blends due to the higher oxygen content and lower carbon to hydrogen ratio [19] of these fuels which is basically consistent with our present findings.

3.3.3. Nitrogen Oxides (NO_x)

NO_x formation was found to decrease with an increase in engine speed at full load (**Figure 16**) that may have been primarily caused by a shorter residence time that was available for NO_x formation [19] [21]. As load grew (**Figure 17**), the temperature became higher in the combustion chamber and NO_x increased due to the strong temperature dependence of its formation [29]–[30]. An indication for the soaring combustion temperature with increasing engine load was provided by the strong increase of the exhaust gas temperature (**Figure 15**). Favorably, the NO_x emissions were very close to each other concerning the tested three fuels in contrast with many literature sources that reported an increase of NO_x when blends of biodiesel or other oxygenates were compared with conventional diesel fuel [19] [29].

3.3.4. Smoke (PM)

The emitted smoke concentrations are shown in **Figure 18** and **Figure 19** as a function of engine speed at 100% load and plotted against the engine load at 2500 rpm, respectively. A very significant decrease in *PM* was observed when fossil diesel was replaced by the tested blends. At full load, the average reduction in smoke was 23% for the 76.9% D + 23.1% BD blend, and it was 47% for 71.4% D + 21.5% BD + 7.1% GVL compared to 100% D. The reducing effect was more pronounced at high engine loads and slower rotations, but it was significant at all conditions. Also, the trend remained the same, including the effect of GVL to provide an additional reduction of smoke emissions.

The *PM* concentration in the exhaust decreased with increasing engine speed for the tested three fuels (**Figure 18**). Similar observation was reported in several other papers in the literature and attributed to an increase in turbulence effects which enhance the extent of complete combustion [19]. At constant speed, the increased engine load was found to result in higher *PM* emission (**Figure 19**) which can be understood by the effect of increased fuel amount, decreased air-to-fuel ratio and hence a less complete combustion (see, e.g. [31] and the review by Xue *et al.* [19]).

Our results support the conclusion of most of the literature studies that biodiesel and other oxygenates reduce the smoke emission of diesel engines by providing extra oxygen for a more complete combustion and crucially

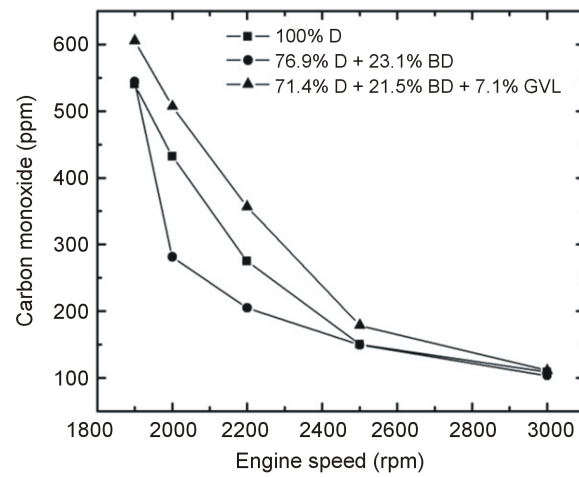


Figure 13. Emitted CO at full load as a function of engine speed.

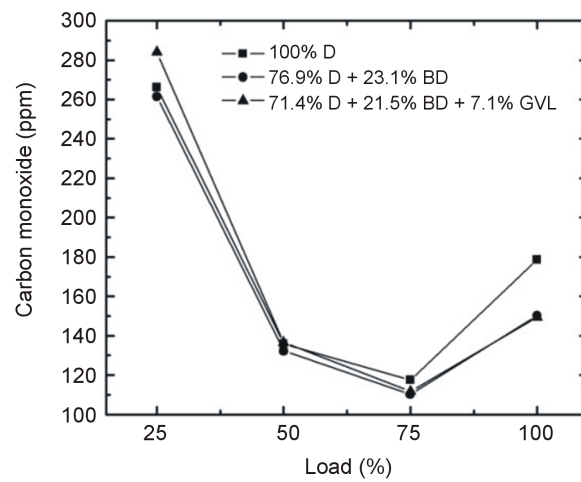


Figure 14. Variation of CO emission at 2500 rpm engine speed with increasing load.

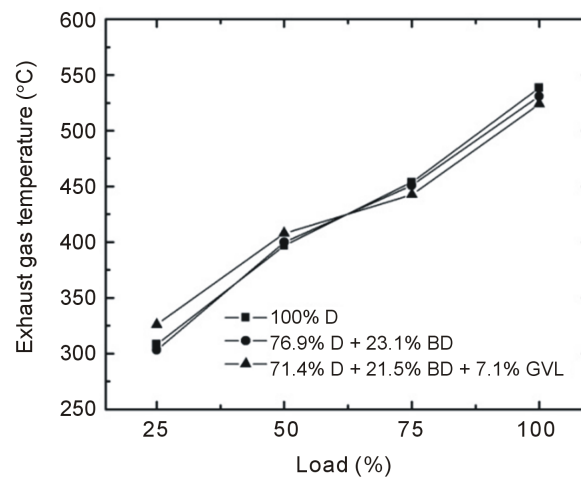


Figure 15. Variation of EGT at 2500 rpm engine speed with increasing load.

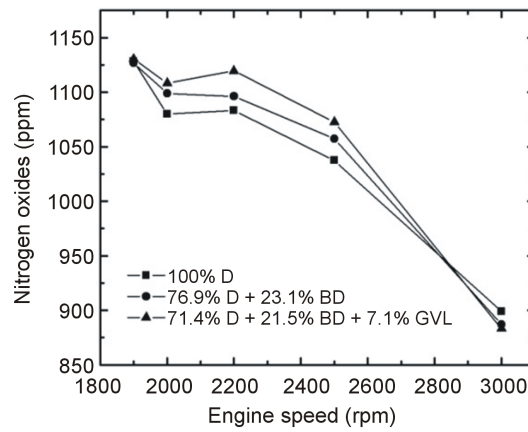


Figure 16. Emitted NO_x at full load as a function of engine speed.

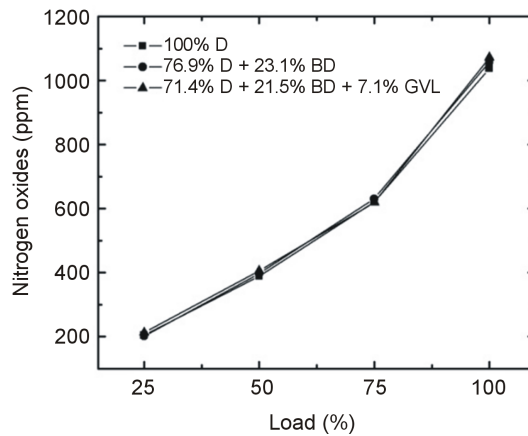


Figure 17. Variation of NO_x emission at 2500 rpm engine speed with increasing load.

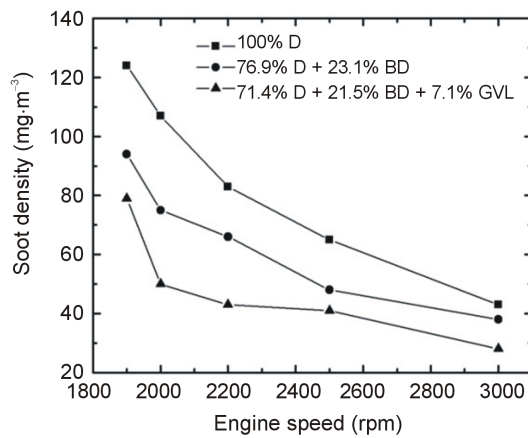


Figure 18. Emitted smoke concentration at full load as a function of engine speed.

in the regions of the combustion chamber with fuel-rich diffusion flame [19] [32]-[35]. In several works, e.g. in [36] and as presented in the thorough literature overview by Boot and co-workers [37], a strong reduction of smoke with the increase of oxygen mass fraction of diesel blends was reported. We have experienced similarly

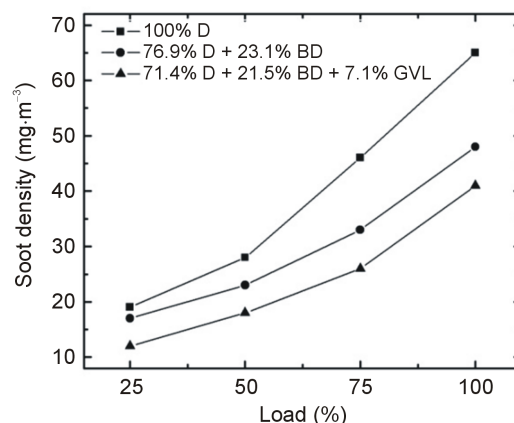


Figure 19. Variation of smoke emission at 2500 rpm engine speed with increasing load.

strong decrease by using GVL as a blending agent. GVL has high oxygen content (**Table 1**) and, although it was used just in 7%, it had increased the oxygen mass fraction in the three-component diesel blend substantially giving rise to a drop in the PM concentrations compared to both the D and D + BD fuel samples. Beside the oxygen mass fraction, the molecular structure of the oxygenate plays also a role in the sooting behavior [32] [37]. Boot and co-workers observed an extraordinary large smoke reduction by blending cyclohexanone to fossil diesel [37]. Cyclohexanone, similarly to GVL, is a cyclic oxygenate, it also has low cetane number (low reactivity) and relatively low heating value. The strong reduction of particulate emissions by cyclic oxygenates can be due to their enhanced trapping efficiency in converting fuel carbon into non-sooting species hindering the formation of the first ring structures of soot formation.

4. Conclusions

1) The best engine performance, concerning power and fuel consumption was observed with 100% fossil diesel (D), but it was practically the same with the 76.9% D + 23.1% biodiesel (BD) blend and was inferior only slightly when the 71.4% D + 21.5% BD + 7.1% γ -valerolactone (GVL) blend was used in the experiments.

2) The *THC* and CO emissions decreased substantially in the order of the fuels $D > D + BD > D + BD + GVL$. Favorably, and in contrast with many literature reports, we did not observe noticeable enhancement of NO_x emissions by using the oxygenated blending components BD and GVL.

3) The smoke concentration of the exhaust was diminished significantly with the D + BD fuel compared to neat diesel, and it was even further reduced, on average by 47%, using the GVL-containing blend. We deem this latter result well worth for further investigations in view of the known harmful health effect of diesel soot and its very strong contribution to global warming that has been recognized very recently.

Acknowledgements

This work has been supported by the Hungarian Research Fund OTKA (contract OMFB-00992/2009) as well as the Hungarian NFÜ project KTI_AIK_12 (Grant No. KTIA_AIK_12-1-2012-0014 58E67B1D). This work is connected also to the scientific program of "Development of Quality-Oriented and Harmonized R + D + I strategy and functional model at BME" (ID: TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) project. The authors appreciate the technical assistance in the experiments by Drs I. Szilágyi and G.L. Zügner as well as the MSc. students Messrs Á. Baksza, Á. Illés, D. Kiss, A. Pap and D. Szép.

References

- [1] Brody, H., Grayson, M., Scully, T. and Dadley-Moore, D. (2011) Biofuels. *Nature*, **474**, S1-S25. <http://dx.doi.org/10.1038/474S1a>
- [2] (2013) Virtual Special Issue on Biomass, Biodiesel and Bio-Ethanol. *Fuel*, Elsevier. www.journals.elsevier.com/fuel/virtual-special-issues/

- [3] Sims, R., Mabee, W., Saddler, J. and Taylor, M. (2010) An Overview of Second Generation Biofuel Technologies. *Bioresource Technology*, **101**, 1570-1580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.046>
- [4] Dhillon, R. and von Wuehlisch, G. (2013) Mitigation of Global Warming through Renewable Biomass. *Biomass & Bioenergy*, **48**, 75-89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.11.005>
- [5] Horváth, I.T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L. and Mika, L. (2008) Gamma-Valerolactone—A Sustainable Liquid for Energy and Carbon-Based Chemicals. *Green Chemistry*, **10**, 238-242. <http://dx.doi.org/10.1039/b712863k>
- [6] Mehdi, H., Fábos, V., Tuba, R., Bodor, A., Mika, L. and Horváth, I.T. (2008) Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-Step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, Gamma-Valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyltetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis*, **48**, 49-54. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-008-9047-6>
- [7] Wright, W. and Palkovits, R. (2012) Development of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to gamma-Valerolactone. *ChemSuschem*, **5**, 1657-1667. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200111>
- [8] Alonso, D., Wettstein, S. and Dumesic, J. (2013) Gamma-Valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry*, **15**, 584-595. <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc37065h>
- [9] Galletti, A., Antonetti, C., Ribechini, E., Colombini, M., Di Nasso, N. and Bonari, E. (2013) From Giant Reed to Levulinic Acid and Gamma-Valerolactone: A High Yield Catalytic Route to Valeric Biofuels. *Applied Energy*, **102**, 157-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.061>
- [10] Alonso, D., Gallo, J., Mellmer, M., Wettstein, S. and Dumesic, J. (2013) Direct Conversion of Cellulose to Levulinic acid and gamma-Valerolactone Using Solid Acid Catalysts. *Catalysis Science & Technology*, **3**, 927-931. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20689g>
- [11] Gaffney, J. and Marley, N. (2009) The Impacts of Combustion Emissions on Air Quality and Climate—From Coal to Biofuels and Beyond. *Atmospheric Environment*, **43**, 23-36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.016>
- [12] Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Bernsten, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, V., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwar, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G. and Zender, C.S. (2013) Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **118**, 5380-5552. <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50171>
- [13] Lujaji, F., Bereczky, Á. and Mbarawa, M. (2010) Performance Evaluation of Fuel Blends Containing Croton Oil, Butanol, and Diesel in a Compression Ignition Engine. *Energy & Fuels*, **24**, 4490-4496. <http://dx.doi.org/10.1021/ef100456a>
- [14] Lujaji, F., Kristóf, L., Bereczky, Á. and Mbarawa, M. (2011) Experimental Investigation of Fuel Properties, Engine Performance, Combustion and Emissions of Blends Containing Croton Oil, Butanol, and Diesel on a CI Engine. *Fuel*, **90**, 505-510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.004>
- [15] Kivevele, T., Kristóf, L., Bereczky, Á. and Mbarawa, M. (2011) Engine Performance, Exhaust Emissions and Combustion Characteristics of a CI Engine Fuelled with Croton Megalocarpus Methyl Ester with Antioxidant. *Fuel*, **90**, 2782-2789. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.048>
- [16] Barabás, I. and Todoru, I.A. (2011) Biodiesel Quality, Standards and Properties. In: Montero, G. and Stoytcheva, M., Eds., *Biodiesel-Quality, Emissions and Bye-Products*, InTech, 7-39.
- [17] Luisa, M., Pilcher, G., Yang, M., Brown, J. and Conn, A. (1990) Enthalpies of Combustion of gamma-Butyrolactone, gamma-Valerolactone, and Delta-Valerolactone. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **22**, 885-891. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90176-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614(90)90176-Q)
- [18] Vasiliu, M., Guynn, K. and Dixon, D. (2011) Prediction of the Thermodynamic Properties of Key Products and Intermediates from Biomass. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 15686-15702. <http://dx.doi.org/10.1021/jp204243m>
- [19] Xue J., Grift T. and Hansen A. (2011) Effect of Biodiesel on Engine Performances and Emissions. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1098-1116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.016>
- [20] Basha S., Gopal K. and Jebaraj S. (2009) A Review on Biodiesel Production, Combustion, Emissions and Performance. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **13**, 1628-1634. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.031>
- [21] Buyukkaya, E. (2010) Effects of Biodiesel on a DI Diesel Engine Performance, Emission and Combustion Characteristics. *Fuel*, **89**, 3099-3105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.034>
- [22] Hazar, H. (2009) Effects of Biodiesel on a Low Heat Loss Diesel Engine. *Renewable Energy*, **34**, 1533-1537. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.008>
- [23] Pal, A., Verma, A., Kachhwaha, S. and Maji, S. (2010) Biodiesel Production through Hydrodynamic Cavitation and

- Performance Testing. *Renewable Energy*, **35**, 619-624. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.027>
- [24] Heywood, J.B. (1988) Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill, New York, St. Louis, etc.
- [25] Canakci, M., Ozsezen, A. and Turkcan, A. (2009) Combustion Analysis of Preheated Crude Sunflower Oil in an IDI Diesel Engine. *Biomass & Bioenergy*, **33**, 760-767. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.11.003>
- [26] Sahoo, P. and Das, L. (2009) Combustion Analysis of Jatropha, Karanja and Polanga Based Biodiesel as Fuel in a Diesel Engine. *Fuel*, **88**, 994-999. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.012>
- [27] Tsolakis, A., Megaritis, A., Wyszynski, M. and Theinnoi, K. (2007) Engine Performance and Emissions of a Diesel Engine Operating on Diesel-RME (Rapeseed Methyl Ester) Blends with EGR (Exhaust Gas Recirculation). *Energy*, **32**, 2072-2080. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2007.05.016>
- [28] Chen, H., Wang, J., Shuai, S. and Chen, W. (2008) Study of Oxygenated Biomass Fuel Blends on a Diesel Engine. *Fuel*, **87**, 3462-3468. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.034>
- [29] Varatharajanand, K. and Cheralathan, M. (2012) Influence of Fuel Properties and Composition on NO_x Emissions from Biodiesel Powered Diesel Engines: A Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **16**, 3702-3710. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.056>
- [30] Warnatz, J., Maas, U. and Dibble, R.W. (2001) Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer-Verlag, Heidelberg, New-York. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-04508-4>
- [31] Raheman, H. and Ghadge, S. (2007) Performance of Compression Ignition Engine with Mahua (*Madhuca indica*) Biodiesel. *Fuel*, **86**, 2568-2573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.019>
- [32] Westbrook, C.K. (2013) Biofuel Combustion. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, **64**, 201-219. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110009>
- [33] Lapuerta, M., Armas, O. and Rodríguez-Fernández, J. (2008) Effect of Biodiesel Fuels on Diesel Engine Emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 198-223. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2007.07.001>
- [34] Lemaire, R., Bejaoui, S. and Therssen, E. (2013) Study of Soot Formation during the Combustion of Diesel, Rapeseed Methyl Ester and Their Surrogates in Turbulent Spray Flames. *Fuel*, **107**, 147-161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.072>
- [35] Agarwal, D., Kumar, L. and Agarwal, A. (2008) Performance Evaluation of a Vegetable Oil Fuelled Compression Ignition Engine. *Renewable Energy*, **33**, 1147-1156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2007.06.017>
- [36] Ren, Y., Huang, Z., Miao, H., Di, Y., Jiang, D., Zeng, K., Liu, B. and Wang, X. (2008) Combustion and Emissions of a DI Diesel Engine Fuelled with Diesel-Oxygenate Blends. *Fuel*, **87**, 2691-2697. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.017>
- [37] Boot, M., Frijters, P., Luijten, C., Somers, B., Baert, R., Donkerbroek, A., Klein-Douwel, R., and Dam, N. (2009) Cyclic Oxygenates: A New Class of Second-Generation Biofuels for Diesel Engines. *Energy & Fuels*, **23**, 1808-1817. <http://dx.doi.org/10.1021/ef8003637>

RKCL5538

PHOTOCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL STUDY ON THE KINETICS OF THE ATMOSPHERIC PHOTODISSOCIATION OF ACETONE

István Szilágyi^a, Gergely Kovács^a, Mária Farkas^a, Gábor L. Zügner^a,
Agnieszka Gola^b, Sándor Dóbe^a and Attila Demeter^{a*}

^a Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences
Pusztaszeri út 59–67, H-1025 Budapest, Hungary

^b Department of Physical Chemistry, Wrocław Medical University
50-140 Wrocław, pl. Nankiera 1, Poland

Received January 19, 2009, in revised form January 25, 2009, accepted January 27, 2009

Abstract

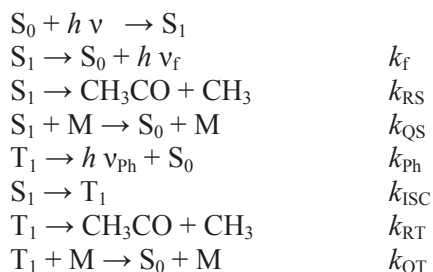
The pressure dependence of the photodissociation quantum yield of acetone has been determined in different buffer gases at 308 nm. Results by Stern-Volmer analyses are in accordance with a suggested photolysis mechanism. Luminescence spectra, lifetimes and transition dipole moments have been determined. The energy transfer process by O₂ to give O₂(¹Δ_g) is of minor importance in the case of the singlet excited state of acetone, while it is the dominant deactivation process for the triplet state.

Keywords: Atmospheric chemistry, acetone, quantum yield, luminescence lifetime, transition dipole moment

INTRODUCTION

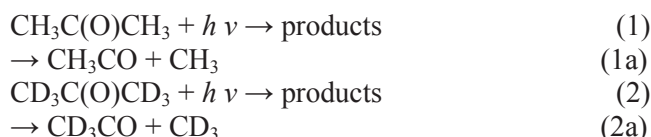
The photochemistry and photophysics of acetone have been studied intensively over many decades (for the latest review of the subject see [1]). Several of the recent studies have been motivated by the recognition that acetone plays an important role in the chemistry of the atmosphere as a source of the OH and HO₂ radicals, tropospheric ozone and peroxy acetyl nitrate [2–4]. A model has recently been proposed and validated in substantial detail to describe the photochemistry and photophysics of acetone for conditions relevant to the troposphere (in the actinic range above ~300 nm) [5–8]. The proposed mechanism is reproduced below with the inclusion of radiative transitions, fluorescence (f) and phosphorescence (Ph) (MechanismST):

* Corresponding author. E-mail: demeter@chemres.hu

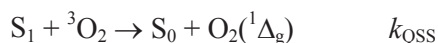


where S_0 , S_1 and T_1 are, in order, the ground, first excited singlet and first excited triplet states, in order, and k_{RS} , k_{QS} , etc. designate the rate constants of the elementary steps.

In order to further elucidate the reaction mechanism, we have determined the pressure dependence of the photodissociation quantum yield of acetone, Φ_1 , and that of acetone- d_6 , Φ_2 , in different buffer gases.



The fluorescence and phosphorescence quantum yields of acetone are relatively small, but they were still sufficient to further reveal – after determination of the corresponding spectra – the specific effect of O_2 (compared with N_2) on the excited-state lifetimes. More specifically, we have addressed the question of the transfer of electronic energy from acetone by the triplet ground state O_2 to give rise to singlet delta oxygen with potential implications for the atmospheric chemistry of acetone:



EXPERIMENTAL

Photodissociation quantum yields (QY) were determined by using exciplex laser photolysis (PLP) coupled with gas-chromatographic (GC) measurement of the concentration depletion of acetone (or acetone- d_6). The irradiated samples, in addition to acetone and the buffer gas, always contained at least 5 mbar O_2 in order to completely trap the free radicals formed in the primary photochemical reactions (for details see [8,9]).

The photophysical measurements with $P = 67$ mbar acetone were performed at 1000 mbar total pressure and $T = 298$ K temperature, if not otherwise stated.

For fluorescence intensity reference, quinine sulfate in 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ was applied ($\Phi_f = 0.546$) with etching absorbance at the excitation wavelength (280 \pm 2 nm). Details of the methodology have been described elsewhere [10].

Acetone (Merck, >99.9 %) was degassed in vacuum prior to use and gases with $\geq 99.996\%$ stated purity were applied in all experiments.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of buffer gases on the photodissociation quantum yields

The experiments were performed at $\lambda = 308$ nm photolysis wavelength, in the pressure range of 13–1000 mbar and at 298 ± 2 K reaction temperature (errors throughout this Letter represent 1σ statistical uncertainty). The following buffer gases were used: He, Xe, air and O₂ for CH₃C(O)CH₃ and O₂ for CD₃C(O)CD₃. The initial acetone concentration was $\sim 3 \cdot 10^{16}$ molecule cm⁻³.

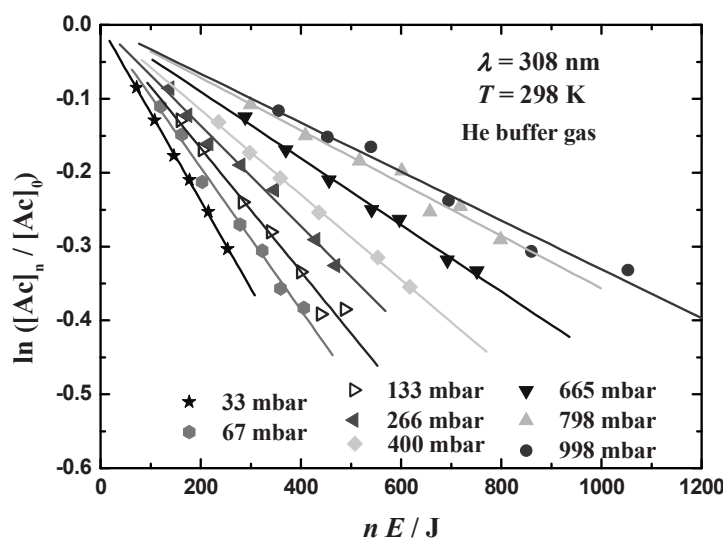


Fig. 1. Plots of acetone depletion in He buffer gas determined by PLP/GC measurements. The slopes of the straight lines are proportional to Φ_1 displaying a substantial decrease with increasing pressure

Representative decay plots used to determine the photolysis quantum yield of acetone in He buffer gas have been presented in Fig. 1. The slopes of the straight lines in Fig. 1 are proportional to the quantum yield, Φ_1 : $\ln([Ac]_n/[Ac]_0) = -(\alpha \times \sigma_{Ac} \times \Phi_1) \times n \times E$, where $[Ac]_0$ and $[Ac]_n$ are the initial concentration of

acetone and that remaining after n laser shots, respectively, α is a known constant, σ_{Ac} is the absorption cross section of acetone and E is the laser energy per pulse [8]. Similar plots displaying good linearity were determined in O_2 , Xe and air buffer gases, as well as for acetone- d_6 in O_2 .

Table 1

Photodissociation quantum yield for $CH_3C(O)CH_3$ (Φ_1) and $CD_3C(O)CD_3$ (Φ_2) in different buffer gases ($\lambda = 308$, $T = 298 \pm 2$ K)

P (mbar)	Φ_1 in He	Φ_1 in Xe	Φ_1 in Air	Φ_1 in O_2	Φ_2 in O_2
13 ^a	0.575 ± 0.009 ^b	-	0.581 ± 0.032	0.589 ± 0.009	0.467 ± 0.012
67	0.467 ± 0.020	0.458 ± 0.009	0.432 ± 0.018	0.430 ± 0.004	0.287 ± 0.014
133	0.404 ± 0.024	0.398 ± 0.022	0.319 ± 0.016	0.310 ± 0.005	0.193 ± 0.013
267	0.330 ± 0.015	0.290 ± 0.008	0.213 ± 0.008	0.243 ± 0.013	0.148 ± 0.006
400	0.278 ± 0.005	0.226 ± 0.009	0.193 ± 0.017	0.181 ± 0.010	0.117 ± 0.003
533	0.215 ± 0.022	0.207 ± 0.009	0.149 ± 0.012	0.148 ± 0.007	0.100 ± 0.003
667	0.202 ± 0.008	0.173 ± 0.005	0.151 ± 0.005	0.121 ± 0.003	0.087 ± 0.004
800	0.173 ± 0.014	0.163 ± 0.007	0.136 ± 0.011	0.107 ± 0.004	0.076 ± 0.004
1000	0.160 ± 0.013	0.143 ± 0.006	0.112 ± 0.004	0.099 ± 0.005	0.064 ± 0.002

^aAt least 6 measurements were carried-out at each pressure with all buffer gases.

The QY values determined are summarised in Table 1. As seen, all of them decrease with increasing pressure, and at the same pressure, exhibit a dependence on the quality of the buffer gas with $\Phi_1(He) > \Phi_1(Xe) > \Phi_1(air) > \Phi_1(O_2)$, characteristic for the expected quenching efficiency. Moreover, the

photodissociation quantum yield of acetone is about 1.5-times larger than that of acetone- d_6 (O_2 buffer).

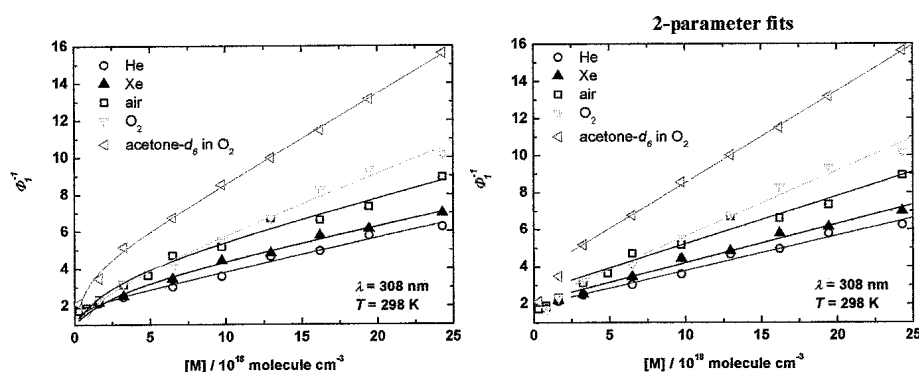


Fig. 2. Stern-Volmer plots of the photodissociation quantum yields of acetone and acetone- d_6 in different buffer gases. The curves are fitting results according to equation (I) (3-parameter fit), while the straight lines are fitting results according to equation (II) (2-parameter fit), $\lambda = 308$ nm, $T = 298 \pm 2$ K

The quantum yield results are presented in Stern-Volmer (SV) plots in Fig. 2. The plots display curvature at low pressures, but become linear above about $[M] = 3.2 \cdot 10^{18}$ molecule cm^{-3} buffer-gas number density (~ 130 mbar). This behaviour is in accordance with MechanismST (see Introduction): product formation occurs from both the S_1 and T_1 states and T_1 is understood to be pressure-quenched much faster than S_1 . The mechanism predicts an extended SV expression (equation (I)), which reduces to a 2-parameter linear form at higher pressures (equation (II)):

$$\Phi_i^{-1} = [(1 + a_2 + a_1[M]) (1 + a_3 [M])] (1 + a_3 [M] + a_2)^{-1} \quad (i = 1, 2) \quad (I)$$

$$\Phi_i^{-1} \approx (1 + a_2 + a_1 [M]) \quad (II)$$

where $a_1 = k_{QS} k_{RS}^{-1}$, $a_2 = k_{ISC} k_{RS}^{-1}$ and $a_3 = k_{QT} k_{RT}^{-1}$. In derivation of the above equations, the radiative processes were neglected because their quantum yields are much smaller compared with product formation. Fitting results according to eqs (I) and (II) have been presented graphically in Fig. 2 and the estimated parameters are listed in Table 2. Because of technical reasons, most of the experiments were carried-out in the high-pressure linear region, where fitting the data returned parameters for the photochemical and photophysical processes of S_1 . These are given in the last two columns of Table 2, and are discussed briefly below.

The $a_1 = k_{QS} k_{RS}^{-1}$ parameter values increase in the order He – Xe – air – O₂, which shows the increasing quenching efficiency of the buffer gases. On the other hand, the relatively small differences in the quenching efficiencies are believed to indicate that photodissociation does indeed occur from the singlet (S₁) state at higher pressures. Values of a_2 do not exhibit systematic variation with buffer gases, they can be represented well by the average of $a_2 = k_{ISC} k_{RS}^{-1} = 1.19 \pm 0.3$. This invariance with the colliding bath molecules may be taken as an indication of the unimportant role of collision induced intersystem crossing in the mechanism. It follows that the zero-pressure ISC that can be derived by the mechanism, $\Phi_{ISC} = 1 - 1/[1+(k_{ISC}/k_{RS})]$, is also invariant to the nature of buffer gas and is given by the average value of Φ_{ISC} (308 nm, 298 K) = 0.53 ± 0.04 . This datum agrees favourably with the reported literature data: Φ_{ISC} (308 nm, 295 K, He) = 0.53 [7], Φ_{ISC} (308 nm, 295 K, air) = 0.49 [7] and Φ_{ISC} (~308 nm, 298 K, acetone vapour) ≈ 0.55 [11].

Table 2

Results of parameter estimations for different buffer gases according to equation (I) (3-parameter fit) and equation (II) (2-parameter fit); $\lambda = 308$ nm, $T = 298 \pm 2$ K

Photolyte	Buffer	3-parameter fit			2-parameter fit	
		a_1 $10^{19} k_{QS}/k_{RS}^a$	a_2 k_{ISC}/k_{RS}	a_3 $10^{18} k_{QT}/k_{RT}^a$	a_1 $10^{19} k_{QS}/k_{RS}^a$	a_2 k_{ISC}/k_{RS}
Acetone	He	1.81 ± 0.14	1.13 ± 0.34	3.47 ± 3.03	1.89 ± 0.12	0.89 ± 0.17
	Xe	1.70 ± 0.25	2.54 ± 0.95	1.14 ± 0.44	2.10 ± 0.13	1.11 ± 0.19
	Air	2.12 ± 0.04	3.36 ± 0.14	1.57 ± 0.07	2.73 ± 0.21	1.63 ± 0.29
	O ₂	3.13 ± 0.47	2.98 ± 2.21	1.19 ± 0.65	3.53 ± 0.21	1.12 ± 0.31
Acetone- <i>d</i> ₆	O ₂	4.81 ± 0.15	3.23 ± 0.37	5.66 ± 1.54	4.93 ± 0.05	2.61 ± 0.07

^aIn molecule cm⁻³.

The a_1 and a_2 parameters are both significantly larger for deuterio-acetone than for acetone (cf. the last four data in Table 2). This result implies the interpretation that the rate constant of the unimolecular dissociation, k_{RS} , is smaller in the case of acetone-*d*₆.

Photophysical studies

As a first step, we have determined the fluorescence spectrum and lifetime [10] of singlet acetone using 296 nm excitation. The spectrum has a maximum

at 23260 cm^{-1} (Fig. 3) and the fluorescence quantum yield has been found to be $\Phi_f = 0.0008 \pm 0.001$.

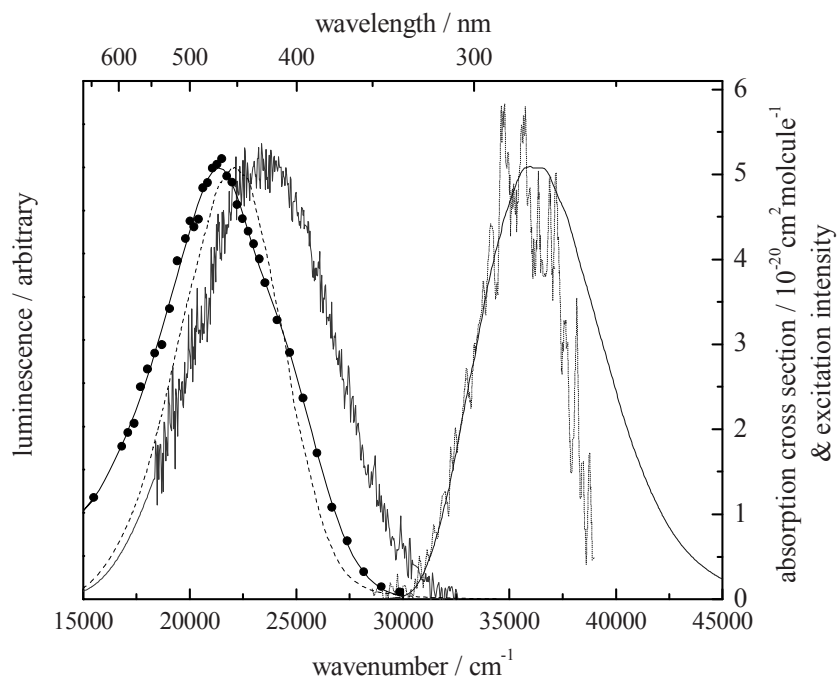


Fig. 3. Absorption, fluorescence excitation (dotted line), fluorescence and phosphorescence (full circles) spectra of gas-phase acetone at room temperature, as well as the phosphorescence of acetone (dashed line) in EPA glass

The phosphorescence spectrum was determined by time resolved phosphorescence detection with 308 nm excitation [10]. The phosphorescence quantum yield (relative to the 0.02 value of benzophenone phosphorescence in acetonitrile [12]) is around 0.007 taking 120 μs for the lifetime of triplet excited acetone. The emission maximum of the gas-phase phosphorescence spectrum is at 21370 cm^{-1} (see Fig. 3 and [13]) which is in agreement with that one can expect for an $n\pi^*$ excited state (it is shifted by 720 cm^{-1} to the red compared with that measured in EPA glass).

The fluorescence decay of acetone at 296 nm excitation shows single exponential character. At longer exposure time, however, a new, weak short decay component appears at around 0.6 ns.

The rate parameter for the specific quenching of acetone's fluorescence by oxygen was determined in the temperature range 273–350 K. The following procedure was applied: (i) the fluorescence lifetime with N_2 buffer, $^1\tau_{\text{N}_2}$, was

measured as a function of temperature providing $\ln([\tau_{\text{N}_2}]^{-1}) = (20.34 \pm 0.12) - (0.17 \pm 0.04) \cdot [1000/T]$ (with τ_{N_2} in s and T in K); (ii) the fluorescence lifetime for O_2 , τ_{O_2} , was measured at a given temperature, T_1 ; (iii) the difference of the lifetimes divided by the oxygen concentration was equated to the specific quenching rate constant, that is, $k_{\text{QSS}}(T_1) = [\tau_{\text{N}_2}(T_1) - \tau_{\text{O}_2}(T_1)]/[\text{O}_2]$ (see full circles in Fig. 4). In both cases, the total pressure was 1000 mbar and the samples contained 67 mbar acetone.

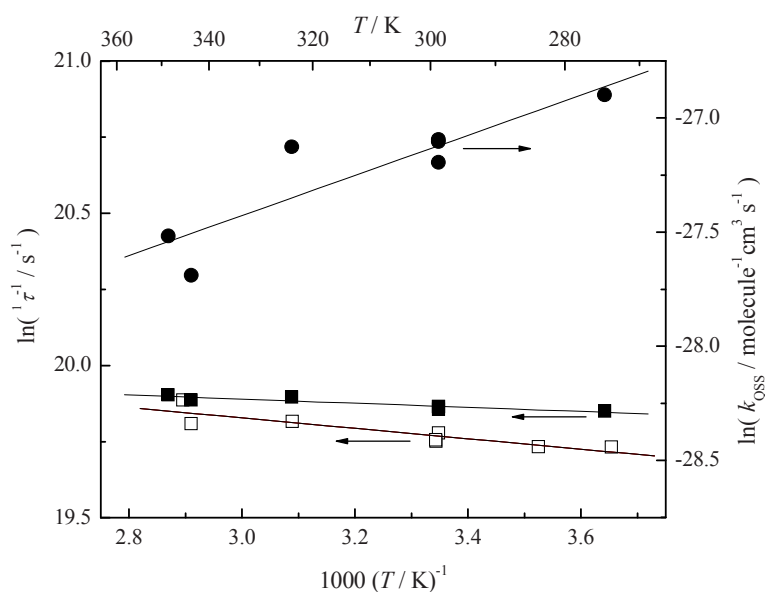


Fig. 4. Temperature dependence of the logarithm of the reciprocal fluorescence lifetime (τ^{-1}) of acetone at 296 nm excitation wavelength. Empty squares: 67 mbar acetone in 1000 mbar mixture with N_2 ; full squares: 67 mbar acetone in 1000 mbar mixture with O_2 . Full circles: the logarithm of the specific quenching rate constant (k_{QSS}) of the singlet excited state of acetone by O_2

The lifetime values at 298 K (with 296 nm excitation) are 2.60 ± 0.03 ns in N_2 and 2.36 ± 0.01 ns in O_2 , respectively. The derived specific singlet quenching rate parameter is $k_{\text{QSS}} = (1.67 \pm 0.09) \cdot 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at room temperature, which agrees well with the $1.65 \cdot 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ value of Thurber and Hanson [14] determined at 300 K. From the Arrhenius plot, $\ln(k_{\text{QSS}}/\text{molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) = (-30.061 \pm 0.719) + (0.878 \pm 0.222) \cdot (1000/\{T/K\})$, covariance = -0.159], one can derive $-(7.3 \pm 1.9) \text{ kJ mol}^{-1}$ negative activation energy for the specific singlet quenching process.

The room temperature quenching rate parameter of triplet-state acetone by O_2 was determined from the measurements of the phosphorescence decay of 67 mbar acetone at 308 nm excitation and 460 ± 10 nm observation wavelengths, in the presence and absence of 0–2 mbar synthetic air. The specific triplet quenching rate parameter shows the expected result:

$k_{QT}(298\text{ K}) = (1.74 \pm 0.09) 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, i.e. the specific quenching efficiency of the oxygen molecule is an order of magnitude higher than in case of the singlet excited state. The $T_1 + {}^3O_2 \rightarrow S_0 + O_2({}^1\Delta_g)$ reaction is spin-allowed (to the extent of 1/9 spin-statistic factor) [15]. In contrast, the $S_1 + {}^3O_2 \rightarrow S_0 + O_2({}^1\Delta_g)$ reaction is undoubtedly spin-forbidden, and so the possible alternative energy transfer process considered here does not seem to be very effective, either [15].

As a consequence of the low k_{QSS} , only 2.2 and 2.9% of singlet acetone is quenched via the $O_2({}^1\Delta_g)$ channel at 298 and 273 K, respectively. That is, this quenching process does not play a significant role under atmospheric conditions. On the other hand, considering the longer lifetime and more effective energy dissipating process, less than 0.1% of excited triplet acetone can have different deactivation route than the energy quenching by O_2 .

In view of the large quenching rate constant of the triplet excited state of acetone, it can not be excluded that the curvature of the Stern-Volmer-plots in Fig. 2 indicates that the photodissociation is more efficient from the unrelaxed than from the relaxed singlet excited acetone (note that the photolysis samples always contained O_2 in substantial concentration both in the current experiments and previous ones [6–9]).

The accurate determination of the radiative rate parameter of acetone fluorescence has significant importance both for the interpretation of Tracer-LIF diagnostics measurements [16] and for a better understanding of the peculiar properties of the excited states of acetone [17]. The fluorescence quantum yield has a slight wavelength dependence, therefore using Thurber's [14] formulae, a value of $\Phi_f = 0.00096$ can be estimated from our quantum yield measurements to the 296 nm excitation wavelength, where the lifetime determination was conducted. The derived $k_f = \Phi_f \times {}^1\tau^{-1} = (3.7 \pm 0.7) 10^5 \text{ s}^{-1}$ shows good agreement with the recent determination by Koch *et al.* [18] ($k_f = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$), and is definitely lower than that published before [17,19–20] based on moderately higher fluorescence yields [20–21]. Utilising this new radiative rate constant together with the spectra shown in Fig. 3, one can easily derive the transition dipole moments [22]: $|M|_{e \rightarrow g} = 0.32$ and $|M|_{g \rightarrow e} = 0.57$ Debye for the emission and absorption processes, respectively.

Acknowledgement. This work has been supported by the EU Integrated Project SCOUT-O3 (contract GOCE-CT-2004-505390) and the Hungarian Scientific

Research Fund OTKA (contract K68486). A.G. acknowledges a grant by the Polish-Hungarian Intergovernmental Science and Technology Cooperation Programme (contract PL-8/2006).

REFERENCES

1. Y. Haas: *Photochem. Photobiol. Sci.*, **3**, 6 (2004).
2. H.B. Singh, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, D.J. Jacob: *Nature*, **378**, 50 (1994).
3. T. Gierczak, J.B. Burkholder, S. Bauerle, A.R. Ravishankara: *Chem. Phys.*, **231**, 229 (1998).
4. L. Jaeglé, D.J. Jacob, W.H. Brune, P.O. Wennberg: *Atmos. Environ.*, **35**, 469 (2001).
5. M. Emrich, P. Warneck: *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9436 (2000).
6. M.A. Blitz, D.E. Heard, M.J. Pilling, S.R. Arnold, M.P. Chipperfield: *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L06111 (2004).
7. M.A. Blitz, D.E. Heard, M.J. Pilling: *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6742 (2006).
8. R. Nádasdi, G. Kovács, I. Szilágyi, A. Demeter, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta: *Chem. Phys. Letters*, **440**, 31 (2007).
9. G. Kovács: Ph.D. Thesis, BME-CRC, Budapest, 2006.
10. A. Demeter, T. Bérces, K.A. Zachariasse: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4611 (2001).
11. A. Gandini, P.A. Hackett: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6195 (1977).
12. The data were determined relative to quinine sulfate as described in [10].
13. W.E. Kaskan, A.B.F. Duncan: *J. Chem. Phys.*, **18**, 427 (1950).
14. M.C. Thurber, R.K. Hanson: *Appl. Phys. B*, **69**, 229 (1999).
15. W.M. Nau, J.C. Scaiano: *J. Phys. Chem.*, **100**, 11360 (1996).
16. C. Schulz, V. Sick: *Prog. Energy Comb. Sci.*, **31**, 75 (2005).
17. D.A. Hansen, E.K.C. Lee: *J. Chem. Phys.*, **62**, 183 (1975).
18. J.D. Koch, R.K. Hanson, W. Koban, C. Schultz: *Appl. Opt.*, **43**, 5901 (2004).
19. G.M. Breuer, E.K.C. Lee: *J. Phys. Chem.*, **75**, 989. (1971).
20. A.M. Halpern, W.R. Ware: *J. Chem. Phys.*, **54**, 1271 (1971).
21. J. Heicklen: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3863 (1959).
22. J.E. Lewis, M. Maroncelli: *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 197 (1998).

Photochemistry of Methyl Ethyl Ketone: Quantum Yields and S_1/S_0 -Diradical Mechanism of Photodissociation

Rebeka Nádasdi,^[a] Gábor L. Zügner,^[a] Mária Farkas,^[a] Sándor Dóbé,^{*,[a]} Satoshi Maeda,^[b, c] and Keiji Morokuma^{*,[b, d]}

Pulsed laser photolysis (PLP) at $\lambda = 248$ and 308 nm coupled with gas-chromatographic analysis is applied to determine the photodissociation quantum yield (QY) of methyl ethyl ketone (MEK). Temperature dependent UV absorption cross-sections [$\sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T)$] are also determined. At 308 nm, the QY decreases with decreasing temperature ($T = 323\text{--}233$ K) and with increasing pressure ($P = 67\text{--}998$ mbar synthetic air). Stern–Volmer (SV) analysis of the T and P dependent QYs provides the experimental estimate of $E_{S_1} = 398 \pm 9$ kJ mol^{−1} ($= 300 \pm 6$ nm) for the barrier of the first excited singlet state (S_1). The QY at 248 nm is close to unity and independent of pressure ($T = 298$ K). Theoretical reaction pathways are examined systematically on the

basis of CASPT2/6-31 + G* calculations. Among three possible pathways, a S_1/S_0 -diradical mechanism, which involves H atom transfer on the S_1 surface, followed by a nonadiabatic transition at a diradical isomer of MEK, explains the experimental data very well. Therefore, this unusual mechanism, which is not seen in any smaller carbonyl compounds, is proposed as an important pathway for the MEK dissociation. Our study supports the view that both the absorption cross-sections and the QYs of carbonyls have significant temperature dependences that should be taken into account for accurate modelling of atmospheric chemistry.

1. Introduction

Methyl ethyl ketone (MEK) or butanone, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, occurs in significant concentration in the free troposphere.^[1] It has been found in relatively high concentrations in air masses as varied as urban plumes,^[2] coastal marine atmosphere,^[3] and rural mountain air,^[4] occasionally amounting up to 13–17% of the total organic carbon detected.^[4] MEK has both direct anthropogenic and biogenic sources, but it is mostly produced from the photo-oxidation of *n*-butane and $>\text{C}_5$ iso-alkanes in the atmosphere.^[1,5] Atmospheric loss of MEK occurs via photolysis and reactions with OH radicals.^[6,8] While the OH reaction rate coefficient is well established, little is known about the photolysis quantum yield (QY) of MEK as a function of wavelength, λ , temperature, T , and pressure, P , which is required for quantitative atmospheric modelling studies. Similar to other abundant carbonyl molecules in the atmosphere, most notably acetone, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,^[9,10] the atmospheric degradation of MEK may provide a significant source for the HO_x (OH and HO_2) radicals and peroxy acetyl nitrate (PAN), especially in the upper troposphere.

The photochemistry and photophysics of aliphatic carbonyls are probably the most thoroughly studied of any class of polyatomic molecules. Noyes, Porter, and Jolley^[11] cited more than 100 references in their review paper on the photochemistry of simple ketones, published as early as 1956. The interest in the photochemistry of aliphatic aldehydes and ketones has even increased over the past few decades by the recognition of their atmospheric importance and since these molecules have been, and continue to be, excellent models for fundamental photochemical studies. In recent years, highly sophisticated experimental techniques and powerful quantum chemical meth-

ods have become available to study such basic questions as the femtosecond dynamics of the cleavage of the $\alpha\text{--C--C}$ bond,^[12] the classical Norrish Type I reaction, and to address such mechanistic features as the conical intersections (CI) and seams of crossings (SX) of potential energy surfaces (PESs), which are central for understanding the nonadiabatic mechanism of photoreactions (see reference [13] and references therein). The photochemistry of acetone has been by far the most studied, the literature of which has recently been reviewed.^[14] In contrast, just a few experimental studies have been reported on MEK,^[8,15–17] and we are only aware of one single theoretical

[a] Dr. R. Nádasdi, G. L. Zügner, M. Farkas, Prof. S. Dóbé
Institute of Materials and Environmental Chemistry
Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences
Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest (Hungary)
Fax: +36-1-438-1147
E-mail: dobe@chemres.hu

[b] Prof. S. Maeda, Prof. K. Morokuma
Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University
Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: +81-75-781-4757
E-mail: morokuma@fukui.kyoto-u.ac.jp

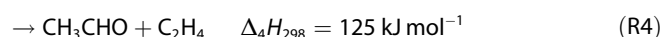
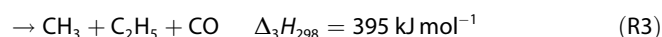
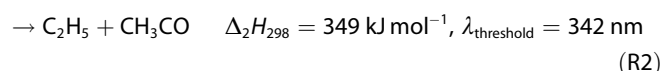
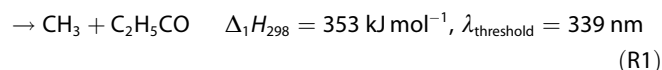
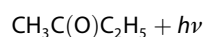
[c] Prof. S. Maeda
The Hakubi Center, Kyoto University
Kyoto 606-8501 (Japan)

[d] Prof. K. Morokuma
Department of Chemistry and
Cherry L. Emerson Centre for Scientific Computation
Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)

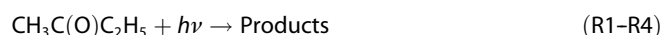
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201000522>.

study.^[12] Herein, we present joint experimental and theoretical investigations of the photodissociation of MEK.

Like other aliphatic ketones, MEK has a weak and broad absorption band between ~220 nm (~544 kJ mol⁻¹ excitation energy) and ~340 nm (~352 kJ mol⁻¹), which corresponds to an $n \rightarrow \pi^*$ transition from the ground state (S_0) to the first electronically excited singlet state (S_1) upon photoexcitation. By analogy with acetone,^[14] transformations of S_1 are expected to be dominated by nonradiative processes. S_1 can undergo intersystem crossing (ISC) to the lowest triplet state (T_1) and internally convert (IC) to the vibrationally excited ground state (S_0^*). The role of the S_1 , T_1 , and S_0^* states in product formation is the focus of our current theoretical study. There are a number of photolysis channels that are thermochemically accessible,^[18] but acetyl, CH_3CO , and ethyl, C_2H_5 , radicals are the dominant products in the photolysis of MEK (Reaction (R2) below) at and above ~248 nm.^[11,15–17,19] We have performed photolysis experiments at $\lambda = 248$ nm (~482 kJ mol⁻¹) and 308 nm (~388 kJ mol⁻¹) [Reactions (R1)–(R4)]:



Herein we report experimental QYs and the photodissociation mechanism of MEK from theory for photolysis wavelengths relevant to the free and upper troposphere. In the course of the experiments, the concentration depletion of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ was measured in the photolysed samples, but no product channels were quantified. That is, we have determined the total primary QY of the photodissociation, Φ_{MEK} [Reactions (R1)–(R4)]:



Φ_{MEK} was measured in synthetic air over a range of temperatures and pressures. In the theoretical part of this study, local minimum (MIN), transition state (TS), and minimum on seam of crossing (MSX) structures were explored systematically as critical points of adiabatic and nonadiabatic dissociation pathways on the basis of the CASPT2 theory. Three possible pathways were located theoretically, and the dissociation mechanism of photolysis at 248 nm and 308 nm is discussed by comparing their reaction profiles and experimental data.

Experimental Section

The experimental part of our work consisted of two separate, but related studies: 1) UV absorption cross-section measurements of MEK and 2) measurements of the photodissociation QY using

pulsed laser photolysis (PLP). Details of the experimental techniques and methodology can be found in ref. [20].

UV Absorption Cross-Section Measurements: Temperature-dependent absorption cross-sections, $\sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T)$, were determined in a home-constructed single-path UV/Vis spectrometer. The collimated beam of a 30 W D_2 lamp (Hamamatsu L2196HBSQ) was passed through a 50.2 cm long jacketed absorption cell before being focused onto the entrance slit of a 0.25 m monochromator (Oriel 77200). The wavelength of the monochromator was calibrated using a low-pressure mercury lamp (Ultraviolet Products, Pen Ray) with an accuracy of 0.4 nm. The spectral resolution was ~0.4 nm (0.1 mm entrance slit). The monochromator was thermostated (to 295 ± 1 K), which was found of crucial importance for obtaining accurate absorption cross-sections. A photomultiplier (Thorn EMI 9781B) was attached to the exit slit of the monochromator. The signal from the photomultiplier was fed to a digital control unit (Oriel, Merlin System), which served as a wide dynamic range lock-in amplifier and provided control and data acquisition functions for automatic recording of spectra. The absorption cell was temperature regulated by flowing heating or cooling fluid through its jacket (Julabo F81-MV thermostat). The jackets extended up to the end windows eliminating temperature gradients along the length of the cell. The windows were purged with dry nitrogen to prevent deposition of water vapour and ice crystals in the low temperature measurements. The temperature over the optical path was constant within ± 1 K (errors throughout refer to 2σ of the measurements precision, if not otherwise stated). The absorption measurements were performed under slow flow conditions. This minimised the concentration depletion of MEK via photolysis by the analytical light beam and its deposition on the optical windows of the cell. For measurements at wavelength longer than 300 nm, a cut-off filter (Schott, WG-295) was placed between the light source and the absorption cell to prevent the photolytic formation of diketones (e.g. biacetyl), which absorb strongly at longer wavelengths.

Absorption cross-sections were determined at each wavelength by applying the Beer–Lambert law [Eq. (1)]:

$$\ln\{(I_0)/(I)\} = A = \sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T)\ell[\text{MEK}] \quad (1)$$

where I_0 and I are the transmitted light intensities in the absence and presence of MEK, respectively, A is the absorbance, $\sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T)$ is the absorption cross-section [$\text{cm}^2 \text{molecule}^{-1}$] at wavelength λ , and temperature T , ℓ is the path length [cm] and $[\text{MEK}]$ is the concentration [molecule cm^{-3}]. Cross-section determinations were carried out over a wide range using at least ten different concentrations at each wavelength, and different total pressures, using premixed MEK/N_2 gas mixtures (5–10 %). Gas mixtures were prepared manometrically by using a Bourdon-type pressure meter (Texas Instruments M-145).

Photolysis Quantum Yield Measurements: Determination of the photodissociation QY, $\Phi_{\text{MEK}}(\lambda, p, T)$, involved PLP and the off-line measurement of the concentration depletion of MEK using gas-chromatographic (GC) analysis. An excimer laser (Lambda Physik, ComPex 201) provided the pulsed laser light at 248 nm and 308 nm and the repetition rate was 10 Hz. The experimental method applied is similar to that described by Gierczak et al.^[21] and in our previous study^[22] for acetone photolysis. Most of the investigations were carried out in a 19.8 cm (optical path) \times 2.1 cm (internal diameter) cylindrical quartz cell, which was surrounded by a thermostating jacket through which temperature-regulated fluid could be circulated by means of a thermostat (Julabo F81-MV). The reaction temperature inside the cell was measured with a retracta-

ble thermocouple and was found constant at 1 K. The jacketed cell was, at each end, mounted with evacuated compartments with Suprasil windows at the Brewster's angle. The evacuated joints prevented deposition of moisture and formation of ice on the optical windows in measurements below ambient conditions. The photolysis cell was equipped with a GC sampling port, which included a septum joint and could be evacuated separately. During analysis, the sampling line was flushed through with the reaction mixture and samples for GC analyses were withdrawn by a gastight syringe. The GC analysis was performed on a 30 m HP-5 quartz capillary column at 303 K using flame-ionization detection and N₂ as the carrier gas (HP 5840 A GC).

The photolysis was carried out in synthetic air buffer gas (20% O₂ + 80% N₂). The reaction mixture usually contained an inert GC internal standard as well, perfluoromethylcyclohexane (c-C₇F₁₄), enabling accurate measurement of the concentrations. Gas mixtures were prepared using calibrated pressure meters (MKS Baratron, 10 and 1000 mbar pressure heads). The cell was filled with MEK-GC-standard-synthetic-air gas mixture containing $\sim 2 \times 10^{16}$ MEK molecules cm⁻³ and was filled-up to the desired pressure with synthetic air. The photolysis laser beam entered the cell along the optical axis and an iris blend of 1.2–1.8 cm i.d. was placed in front of the cell. The initial concentration of MEK, [MEK]₀, was measured by the GC and the sample was photolysed with a measured number, *n*, of laser pulses. After irradiation, the concentration of MEK remaining in the mixture, [MEK], was measured by the GC. This procedure was repeated six to eight times by varying the photolysis time, but always starting with a fresh photolysis mixture. The consumption of MEK was usually in the range of 5–25%. The laser energy, *E*(λ), required for the calculation of the QY, was measured after the iris blend by using a calibrated laser energy meter (Gentec, OE235SP). *E*(λ) was typically ~ 30 mJ pulse⁻¹ (~ 17 mJ cm⁻² pulse⁻¹ fluence).

Considering the low light absorption, the small fractional photolysis, and that the laser energy was measured in front of the entrance window of the cell and the laser beam did not fill the cell completely, Equation (2) can be derived for the photodepletion of MEK:^[20]

$$\ln([MEK]_n/[MEK]_0) = -n \times E(\lambda) \times f_w \times E_{ph}(\lambda)^{-1} \times \Phi_{MEK}(\lambda, P, T) \times \sigma_{MEK}(\lambda, T) \times \ell \times V^{-1} \quad (2)$$

where *f_w* is the transmittance of the entrance window (a typical value was *f_w* = 0.920 for one window), *E_{ph}*(λ) is the energy of one photon (mJ photon⁻¹), *ℓ* is the optical path length (cm) and *V* is the total volume of the cell (cm³). Plots of ln([MEK]_{*n*}/[MEK]₀) vs *n* × *E* yielded straight lines in all experiments. The $\Phi_{MEK}(\lambda, P, T)$ results were obtained from linear least-squares slopes by making use of the temperature-dependent cross-sections determined herein. Representative decays plotted according to Equation (2) are presented in Figures 2, 3.

Materials: MEK (Sigma-Aldrich, > 99.7%) and c-C₇F₁₄ (Fluka, 97%) were degassed by several freeze–pump–thaw cycles prior to use. NO₂ (Messer–Griesheim, 98%) was purified by repeated trap-to-trap distillations in vacuum until the colour of the sample frozen in N₂(l) became bright white. Nitrogen (> 99.9%), oxygen (> 99.9%), and helium (> 99.9%), all from Messer–Griesheim, were used as obtained.

Optimisation and Consistency Tests: The photodissociation QY was determined by monitoring the loss rate of MEK. That is, the methodology implies the assumption that the photolyte is not consumed in any secondary reactions and is not reformed via recom-

bination of the free radicals that are produced in the primary photochemical processes. The experiments were conducted in synthetic air where O₂ converted the primary radical species to peroxy radicals that practically did not react with MEK. To investigate the reliability of the experimental approach and to assess potential systematic errors, we performed test experiments (at λ = 308 nm, *T* = 298 K, *P* = 133 mbar, *E* = 30 mJ pulse⁻¹, or varied, [MEK]₀ = 2.1×10^{16} molecule cm⁻³, or varied). The tests included the following: 1) The trapping efficiency of O₂ was investigated in N₂ buffer gas by varying the oxygen concentration (the total pressure was kept at 133 mbar). The measured QYs decreased when the partial pressure of O₂ was less than ~ 8 mbar indicating the increased importance of the radical recombination reaction CH₃CO + CH₃CH₂ → CH₃C(O)CH₂CH₃ which led to underestimations of the QY. Based on this observation, the lowest range in the regular measurements was set to 67 mbar air pressure. 2) The measured QYs were the same within the experimental uncertainty when the photolysis energy was varied in the range of 2–80 mJ pulse⁻¹. 3) The QYs decreased slightly when the conversion was greater than $\sim 35\%$ due to the build-up of products that interfered with the GC analysis. Thus, the conversion was kept below $\sim 25\%$ in the regular measurements. 4) Φ_{MEK} has been found invariant to the initial MEK concentration varied in the range of $(0.5\text{--}5.0) \times 10^{16}$ molecule cm⁻³. 5) The accuracy of the energy measurements was tested by using NO₂ actinometry. The cell was filled with a diluted NO₂/He gas mixture instead of MEK. The NO₂ was photolysed and its depletion was monitored by measuring the absorption at 435 nm. Data were analysed employing Equation (2) with NO₂ substituting MEK. The consumption QY of NO₂ is known to be $\Phi_{NO_2} = 2$ in the 300–398 nm range^[23] and $\sigma_{NO_2}(308\text{ nm}) = 1.65 \times 10^{-19}$ cm² molecule⁻¹.^[24] The value of *E*(308 nm) obtained with the NO₂ actinometry agreed within 4% with that measured by using the laser energy meter. This good agreement confirms the correctness of Equation (2).

Results and Discussion

2.1. UV Absorption Cross-Sections

The absorption spectrum for MEK was determined in the wavelength and temperature ranges of λ = 220–350 nm and *T* = 253–363 K, respectively. The spectrum is presented in Figure 1 and the corresponding absorption cross-sections are listed in Table S11 (Supporting Information) in 1 nm intervals.

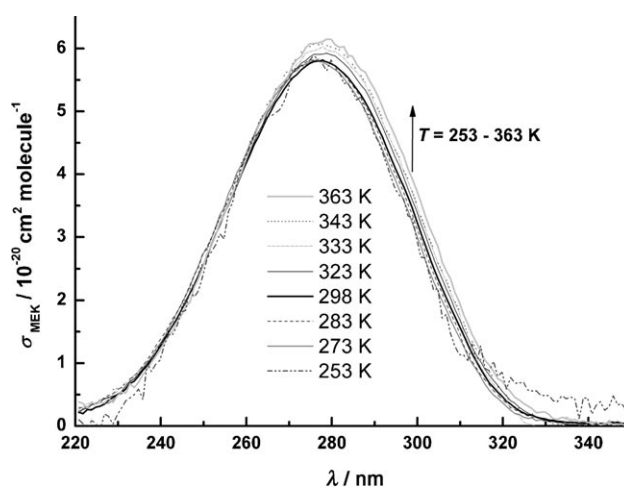


Figure 1. UV absorption spectrum of MEK at different temperatures.

The absorption spectrum of MEK displays the characteristic spectral feature of aliphatic aldehydes and ketones with the wide $n\pi^*$ transition in the near UV region.^[11] The absorption maximum is at $\lambda_{\text{max}}(\text{MEK}) = 278 \text{ nm}$ ($T = 298 \text{ K}$), which displays a few nanometer red-shift compared to the spectrum of acetone, $\lambda_{\text{max}}(\text{acetone}) = 274 \text{ nm}$.^[21] Our results show a definite temperature dependence of the absorption cross-sections. As seen in Figure 1, the absorption curve before the maximum at shorter wavelengths has only a smaller temperature dependence. After the maximum, the temperature dependence is more pronounced; the absorption cross-sections show a substantial increase with increasing temperature. The maximum of the spectrum shifts towards longer wavelengths with increasing temperature, but the effect is small, $\sim 2 \text{ nm}$, on going from 253 to 363 K. The results below $\sim 230 \text{ nm}$, above $\sim 320 \text{ nm}$, and in particular at the lowest temperature (253 K) are considered less reliable. Under these conditions, the light absorption was small and the measured absorbance values became increasingly scattered in the Beer–Lambert plots.

The temperature dependence of the absorption cross-sections is presented at 248, 278, and 308 nm in Table 1. We measured the temperature dependence of the QY of MEK at 308 nm, where the temperature dependence of the absorption cross-section is significant; increasing the temperature from 253 to 263 K, increases σ_{MEK} by $\sim 60\%$. Clearly, the temperature dependence of the cross-section should be taken into account in deriving accurate QYs for the photodissociation of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Table 1. Temperature dependence of the absorption cross-section of MEK at selected wavelengths in $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$.

λ [nm]	253 K		273 K		283 K		298 K	
	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$
248	2.050	0.334	2.392	0.072	2.399	0.034	2.246	0.034
278	5.754	0.266	5.781	0.046	5.826	0.040	5.807	0.024
308	1.459	0.534	1.688	0.030	1.795	0.032	1.885	0.056

λ [nm]	323 K		333 K		343 K		363 K	
	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$	σ_{MEK}	$\pm 2\sigma$
248	2.250	0.002	2.261	0.074	2.289	0.002	2.206	0.002
278	5.910	0.001	6.029	0.082	6.074	0.002	6.110	0.002
308	2.031	0.002	2.125	0.008	2.131	0.002	2.334	0.002

We fitted an asymmetric double sigmoidal function to the data points in the wavelength range 230–320 nm. In this way, Equation (3) was returned from the parameter estimations for the temperature and wavelength dependence of the absorption cross-section of MEK (the units of T , λ , and σ_{MEK} are K, nm, and $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, respectively):

$$\sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T) = (-1.488 \times 10^{-20} + 3.6069 \times 10^{-23} T) + \frac{8.6674 \times 10^{-20}}{1 + \exp\left[\frac{\lambda - (270.5976 + 0.0215T) + (12.7414 + 0.0223T)}{12.2062}\right]} \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{\lambda - (270.5976 + 0.0215T) + (12.7414 + 0.0223T)}{10.5243}\right]}\right) \quad (3)$$

Equation (3) describes the measurements within an average absolute error of 7% in the 253–363 K temperature and 230–320 nm wavelength ranges. However, the recommended parameterised absorption cross-section is valid only in the given T and λ ranges and extrapolation outside this region could lead to erroneous results.

The room-temperature UV absorption spectrum of MEK has been reported in several publications, which have recently been evaluated by IUPAC.^[6] The proposed 298 K cross-sections^[6] are based on the data reported by Martinez et al.^[25] who applied two-beam spectrophotometry. The cross-sections proposed by IUPAC^[6] are in excellent agreement (within 3%) with our present determination between 230 and 320 nm. We are only aware of one temperature-dependent study published by Hynes and coworkers.^[26] These authors also observed an increase of the absorption cross-section with increasing temperature, but because they only presented $\sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T)$ in a graphical form, no quantitative comparison to our data can be made.

2.2. Experimental Quantum Yield Results

The photodissociation QY for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ was determined at two photolysis wavelengths, 308 nm and 248 nm, in synthetic air buffer gas. At 308 nm, temperature and pressure dependency studies were performed over the T and P ranges of 233–323 K and 67–998 mbar, respectively. At 248 nm, the QY was measured at room temperature and two pressures, 133 and 998 mbar. As described in detail in the Experimental Section, gas mixtures containing MEK were irradiated with an excimer laser and the concentration depletion was measured by GC analysis. QYs were obtained by plots of the experimental observables according to Equation (2).

2.2.1. Φ_{MEK} (308 nm)

Representative semi-logarithmic decay plots used to determine the photolysis QY of MEK at 308 nm are presented in Figure 2. ($T = 298 \text{ K}$). The data points form straight lines, the slopes of which decrease with increasing pressure indicating a substantial pressure dependence of the QY. A similar picture is seen in experiments performed at other temperatures as well. At the lowest temperature, $T = 233 \text{ K}$, the decay plots show straight lines with larger scattering of the data, likely due to the increased adsorption of MEK on the cell windows (all QY determinations were carried out under static conditions). The upper end of the temperature range (323 K) was limited by the onset of interfering hydrogen abstraction reactions, which might have caused an overestimation of the measured consumption QYs.

The 308 nm photodissociation QYs for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ at different temperatures and pressures are summarised in Table 2. The Φ_{MEK} values decrease significantly with decreasing temperature and also with increasing pressure. As for

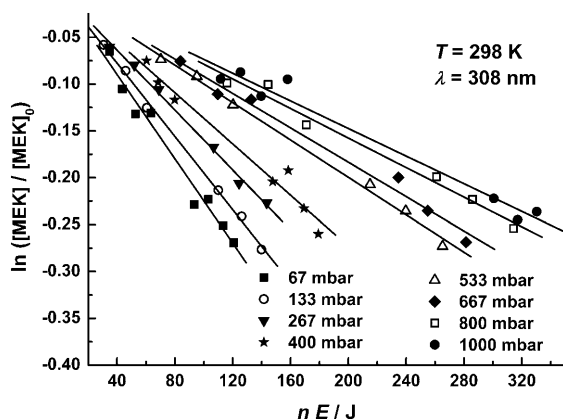


Figure 2. Consumption of MEK in 308 nm photolysis experiments at room temperature. n is the number of laser shots and E is the energy per pulse. The slopes are proportional to the photodissociation quantum yields [Eq. (2)].

instance, at 133 mbar air pressure, the QY decreases to half when decreasing the temperature from 323 to 233 K. Furthermore, at 253 K the atmospheric pressure QY is just ~22% of that measured at 67 mbar. To our knowledge, this is the first report on the T and P dependence of the photodissociation QY of MEK in air buffer gas under conditions relevant to the atmosphere.

2.2.2 $\Phi_{\text{MEK}}(248 \text{ nm})$

Experimental results measured for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ depletion at 248 nm are presented in Figure 3. The following QYs were determined at 298 K in synthetic air at two pressures: $\Phi_{\text{MEK}}(248 \text{ nm}, 133 \text{ mbar}) = 0.937 \pm 0.200$ and $\Phi_{\text{MEK}}(248 \text{ nm}, 998 \text{ mbar}) = 0.953 \pm 0.094$. That is, the Φ_{MEK} values are close to unity and are independent of bath gas pressure within experimental uncertainty at 248 nm. By analogy to our results on acetone,^[22] unity QYs were anticipated and the slightly smaller-than-unity yields by ~6 and ~5% may indicate minor systematic error of unknown origin occurring at this wavelength.

The stable reaction products CH_3OH , CH_3CHO , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ were identified in the photolysed samples (at both 248 and 308 nm), which is in accordance with the results of the photo-oxidation study of MEK by Raber and Moortgat,^[15] and under-

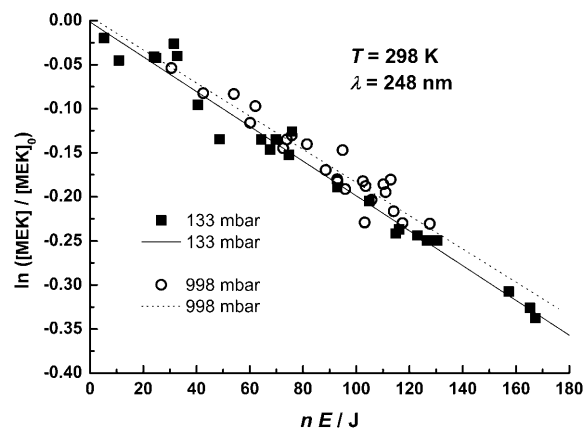


Figure 3. Consumption of MEK in 248 nm photolysis experiments at room temperature. n is the number of laser shots and E is the energy per pulse. The slopes are proportional to the photodissociation quantum yields [Eq. (2)].

stood by the primary formation of acetyl and ethyl radicals in the photodissociation and the subsequent secondary reactions of peroxy radicals.

2.2.3. Error Analysis

The overall uncertainty in Φ_{MEK} was estimated by the observed statistical errors and estimated systematic uncertainty for the 308 nm results. The average of the statistical errors of the QYs listed in Table 2 is $\pm 12\%$ (2σ). Systematic errors were assessed for the parameters used in Equation (2), for example, it is $\pm 3\%$ for $[\text{MEK}]_0$ judged by calibrations of the pressure meters, and by considering the results of test experiments outlined in the Experimental Section. The potential systematic error of the measurements is estimated to be $\pm 6\%$ (2σ). Combination of the root mean squares of the statistical and systematic errors gives $\pm 15\%$, which is the proposed overall uncertainty in $\Phi_{\text{MEK}}(308 \text{ nm})$ at the 2σ (95% confidence) level.

2.3. Stern–Volmer Analysis of the Experimental Quantum Yields

The 308 nm T and P dependent photodissociation QYs are presented in Stern–Volmer (SV) plots in Figure 4, where the recip-

Table 2. Temperature and pressure dependence of the photodissociation quantum yield of MEK at 308 nm in synthetic air. (The errors represent 2σ precision. In parenthesis, the number of experimental measurements are given.)

$P(298 \text{ K})$ [mbar]	323	298	273	253	233
67	–	0.962 ± 0.124 (8)	0.738 ± 0.036 (7)	0.693 ± 0.092 (6)	0.578 ± 0.058 (21)
133	0.831 ± 0.002 (31)	0.817 ± 0.002 (63)	0.518 ± 0.002 (12)	0.463 ± 0.084 (6)	0.416 ± 0.006 (15)
266	0.721 ± 0.010 (13)	0.667 ± 0.038 (6)	0.458 ± 0.054 (7)	0.366 ± 0.104 (5)	0.320 ± 0.078 (6)
400	0.580 ± 0.284 (7)	0.586 ± 0.002 (19)	0.374 ± 0.074 (5)	0.270 ± 0.002 (12)	0.222 ± 0.022 (21)
532	0.509 ± 0.070 (7)	0.408 ± 0.020 (7)	0.280 ± 0.052 (5)	0.201 ± 0.002 (11)	0.122 ± 0.044 (6)
665	0.468 ± 0.170 (8)	0.410 ± 0.002 (12)	0.243 ± 0.002 (8)	0.232 ± 0.014 (5)	–
798	0.384 ± 0.090 (6)	0.337 ± 0.046 (6)	0.205 ± 0.024 (5)	0.191 ± 0.002 (14)	–
998	0.336 ± 0.060 (9)	0.294 ± 0.034 (7)	0.174 ± 0.002 (14)	0.155 ± 0.002 (15)	–

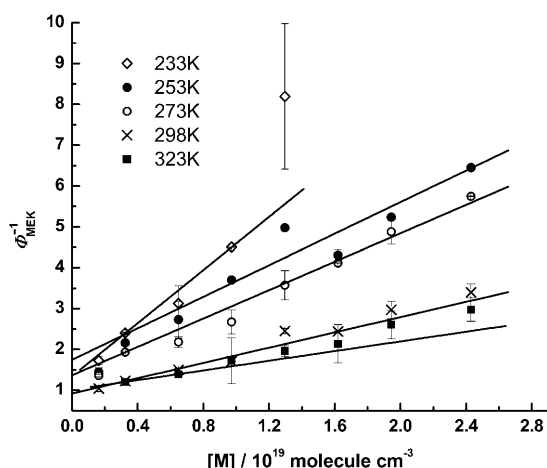
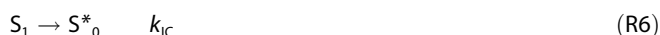


Figure 4. Photodissociation quantum yield of MEK in Stern–Volmer representation at 308 nm.

rocal of the QY of MEK is plotted vs. the number density of the buffer gas air, $[M]$. Weighted least-squares fitting was applied to the data, which obey reasonably well straight lines over the whole temperature and pressure ranges. Unity intercepts were returned from the fitting procedure at 323 and 298 K (within 10%). The intercepts became higher at lower temperatures, increasing up to 1.6 ($T=253$ K), but showed no systematic variation with decreasing temperature. No mechanistic interpretation of this observation is warranted because of the relatively large experimental uncertainties of the low temperature experiments.

The observed linear SV plots and their temperature dependences are consistent with (but, of course, *do not prove*) the indirect S_1/S_0 -diradical mechanism we propose by our quantum chemical computations as the most probable mechanism for the photodissociation of MEK at 308 nm (Sections 3.3 and 4). This mechanism is given in the simplified form below to interpret the experimental findings [Reactions (R5)–(R8)]:



In the sketched mechanism, S_0 and S_1 are the ground and first excited singlet states, designated in the detailed molecular mechanism as S_0 -MIN1 and S_1 -FC, respectively. k_{IC} , k_P and k_Q are rate coefficients of the respective elementary steps. S_0^* is a vibrationally-rotationally excited $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ molecule, which undergoes fast decomposition to products (preferably $\text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$) on the ground PES. The rate-limiting step is the IC that occurs through a reaction barrier (through S_1 -TS3 in the detailed mechanism). Pressure dependence is a consequence of the competition between unimolecular decomposition and collisional quenching (Q) of S_1 . The mechanism predicts the simple SV expression [Eq. (4)]:

$$\Phi_{\text{MEK}}^{-1} = 1 + (k_Q k_{IC}^{-1}) \times [M] \quad (4)$$

Implicit in the above mechanism is the assumption that the rate of the collisional desactivation of S_0^* is negligible compared with its conversion to products. If the pressure quenching of S_0^* were significant, a nonlinear dependence of Φ_{MEK}^{-1} on $[M]$ would be expected in the SV plots. There is no obvious deviation from linearity, but minor quenching of S_0^* cannot be excluded by the data. The mechanism does not include ISC, $S_1 \rightarrow T_1$, since there was no indication for the occurrence of this process from the experiments (note that the experiments were performed in synthetic air, and that O_2 is known to be very efficient quencher of triplet carbonyls). It is also clear, that the direct S_1 mechanism, the one that does not involve the intermediate S_0^* , provides the same SV equation as Equation (4). The indirect S_1/S_0 -diradical mechanism has been preferred by arguments given in Sections 3.3 and 4.

The $k_Q k_{IC}^{-1}$ data determined by the SV plots of Figure 4 are listed in Table S12. The rate coefficient ratios decrease by a factor of ~ 6 when increasing the temperature between 233 and 323 K. It is reasonable to assume that the temperature dependence is due to the increase of k_{IC} with temperature, since quenching is expected to have only a slight temperature dependence, if any at all, in the relatively small temperature range investigated. That is, there is experimental evidence that the photodissociation occurs through an energy barrier. The height of the energy barrier, E_{S_1} , has been estimated by an empirical Arrhenius expression [Eq. (5)] proposed by Blitz et al.:^[27]

$$\frac{k_Q}{k_{IC}} = A_{S_1} \exp \left[\left(\frac{hc}{E_{S_1}} - \frac{hc}{\lambda} \right) \frac{1}{kT} \right] \quad (5)$$

where A_{S_1} is a constant; $h = 6.621 \times 10^{-34}$ J s is Planck's constant; $c = 2.998 \times 10^8$ m s $^{-1}$ is the velocity of light; $k = 1.381 \times 10^{-23}$ J K $^{-1}$, Boltzmann's constant, and $\lambda = 3.08 \times 10^{-7}$ m is the photolysis wavelength in the present investigation.

Equation (5) was fitted to the experimentally determined $k_Q k_{IC}^{-1}$ values using a $(1/\sigma_i^2)$ -weighted nonlinear fitting procedure. The results are presented in Figure 5. In the Arrhenius plot, the $\ln(k_Q k_{IC}^{-1})$ values plotted against the reciprocal of the

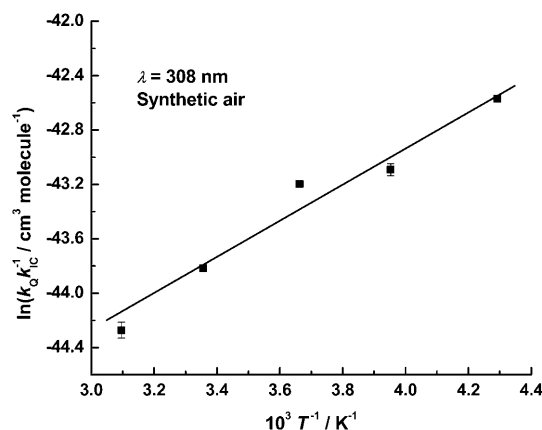


Figure 5. Arrhenius plot for the rate coefficient ratio $k_Q k_{IC}^{-1}$.

absolute temperature define a straight line. The parameter estimation has provided the following barrier for the photodissociation of MEK by our experiments: $E_{S_1} = 300 \pm 6 \text{ nm} = 398 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ where the quoted uncertainty is given at the 95% confidence level and includes estimated systematic errors. As discussed,^[27] the use of Equation (5) is only a first approximation to derive the barrier for photodissociation by QY data mainly because the S_1 -FC state is not a Boltzman distribution, but the ground state population is distorted to an unknown extent by Franck–Condon factors. Therefore, the barrier estimated by the experiments may be significantly more inaccurate than reflected by the given error margins.

We have measured QYs close to unity and independent of pressure for the 248 nm photolysis of MEK indicating the very fast dissociation of the photoexcited molecule. At this wavelength, the excitation energy is significantly higher ($\sim 482 \text{ kJ mol}^{-1}$) than the S_1 barriers estimated by the 308 nm experiments and ab initio computations, and so, besides the S_1/S_0 -diradical mechanism, the higher energy S_1 -direct mechanism (Section 4) may become operative as well.

In a previous study, we applied the same experimental approach as herein to study the photodissociation of acetone.^[22] The 308 nm photodissociation QYs of both acetone and MEK have positive T and negative P dependences, but there are important differences as well. In Figure 6 the 298 K photodissoci-

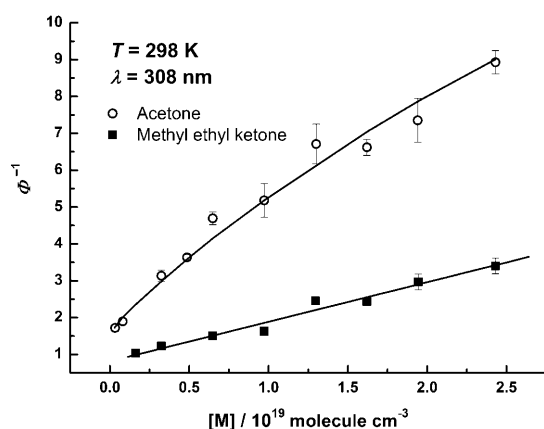


Figure 6. Comparison of the photodissociation quantum yields for acetone^[22] and MEK in Stern–Volmer plots ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda = 308 \text{ nm}$).

ation QYs for acetone and MEK are compared in SV plots. The acetone data were taken from our previous study.^[22] The QYs of acetone are significantly smaller than those of MEK, for example, at 133 mbar air pressure, $\Phi_{\text{Acetone}} = 0.319$, while at the same pressure $\Phi_{\text{MEK}} = 0.817$. A characteristic difference is also that the SV plot of acetone is curved, while that of MEK displays linearity. The nonlinear behaviour of acetone was interpreted by proposing the product formation to occur from more than one electronically excited state, namely both from the S_1 and T_1 states with the latter being more efficiently quenched by pressure.^[22,27] This interpretation may, however, need refinement in view of recent results from experiment^[28] and theory.^[29] The theoretical study^[29] showed that the ISC

from S_1 to T_1 is very slow; which should be the reason for the large pressure dependence of the T_1 mechanism. The ultrafast dissociation on the S_1 surface explains the small pressure dependence of the S_1 mechanism, while it is minor at low pressures because of a high barrier on the S_1 surface (further comparison of the mechanism of the photodissociation of acetone and MEK is presented in Sections 3.3 and 4).

2.4. Comparison with Previous Quantum Yield Measurements

Relatively few QY determinations for MEK have been published to which our results can be compared. The 2005 IUPAC^[6] evaluation only reports the photolysis study by Raber and Moortgat.^[15] Raber and Moortgat determined the QY in synthetic air for wavelengths $> 275 \text{ nm}$ using broad-band photolysis lamps. The consumption of MEK and formation of stable products were measured by infrared absorption. The photolysis QY was found to depend on pressure, decreasing from 0.89 at 68 mbar to 0.34 at 1000 mbar. Although Raber and Moortgat^[15] used polychromatic light, the agreement with our current determination done with 308 nm laser light, namely $\Phi_{\text{MEK}}(67 \text{ mbar}) = 0.962$ and $\Phi_{\text{MEK}}(998 \text{ mbar}) = 0.294$ ($T = 298 \text{ K}$) is surprisingly good.

More recently, QYs for acetyl radical production, $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$, from MEK photolysis as a function of temperature ($T = 198\text{--}295 \text{ K}$) and pressure ($P \approx 10\text{--}600 \text{ mbar}$) were determined by Baeza-Romero et al.^[8] at the University of Leeds using 308 and 320 nm PLP. Most of the QY measurements were carried out at 308 nm. He containing O_2 at a low concentration was the buffer gas. The authors measured CH_3CO yields via pulsed laser induced (LIF) fluorescence monitoring of OH, which is a minor product of the $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ reaction, providing a sensitive and selective tracer for the acetyl radical.^[30]

Similarly to our findings, the Leeds group has established the QY of MEK photodissociation to have a positive temperature dependence and a negative dependence on the pressure of the buffer gas (note that at the relatively long wavelength of 308 nm, $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} = \Phi_{\text{MEK}}$). While the QYs reported by Baeza-Romero and coworkers^[8] are on average only $\sim 20\%$ higher than proposed herein, which may appear to be a reasonable agreement. More quantitative comparison of the results is not feasible because of a range of reasons: 1) In the study of Baeza-Romero and coworkers, the yield of CH_3CO at 248 nm photolysis was used as a reference and in their data analysis it was assumed to be independent of pressure. In contrast to this assumption, the most recent experimental studies have revealed $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$ to be pressure dependent at 248 nm^[16,17] (see below). 2) It is likely that the Leeds group used room-temperature absorption cross-sections of MEK for deriving the QYs at all temperatures (295–198 K) in lack of reported temperature-dependent σ_{MEK} data. Note that we found σ_{MEK} to decrease significantly as the temperature was decreased (Section 2.1). 3) Baeza-Romero et al.^[8] carried out the measurements in He buffer gas, while we performed our experiments in synthetic air, and there is no straightforward way to correct the QYs for the different quenching efficiencies of the buffer gases.

In 2007, Khamaganov et al.^[16] reported the QY of CH₃ formation, Φ_{CH_3} , in 248 nm PLP of MEK at 298 K and at pressures of ~7–2000 mbar N₂. CH₃ was detected by transient UV absorption spectroscopy. Pressure-dependent CH₃ QYs were observed concurrently with the increase in the CH₃CO QYs indicating that the change in CH₃ yield was a result of the competition between decomposition and collisional relaxation of the vibrationally excited CH₃CO radical formed in the primary photolysis step. Khamaganov and coworkers found the pressure-dependent Φ_{CH_3} data to be well described by a modified exponential function, the extrapolation to infinitely large pressure provided $\Phi_{\text{CH}_3}^\infty = 0.19 \pm 0.03 = \alpha$, proposed as the branching ratio for Reaction (R1) [$\alpha = \Phi_1/(\Phi_1 + \Phi_2)$].

Recently, Rajakumar et al.^[17] reported measurements of the CH₃CO QY following 248 nm PLP of CH₃C(O)CH₂CH₃ at 296 K in He and N₂ buffer gases at total pressures of 80–890 mbar. CH₃CO was detected using cavity ring-down absorption spectroscopy. The CH₃CO QYs were found to increase with pressure and to depend on the identity of the bath gas, increasing with collision efficiency [$\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}(\text{N}_2) > \Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}(\text{He})$]. The CH₃CO QY extrapolated to zero pressure was $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^\circ = 0.41 \pm 0.08$. At the highest N₂ pressure, $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}(890 \text{ mbar N}_2, 248 \text{ nm}) \approx 0.9$ was measured,^[17] which is consistent with our determination of the primary photodissociation QY of $\Phi_{\text{MEK}}(998 \text{ mbar air}, 248 \text{ nm}) = 0.953 \pm 0.094$ and indicates that Reaction (R2) is the dominant primary photodissociation process.

3. Theoretical Study

3.1. Recent Theoretical Studies on the Photochemistry of Carbonyls

The photodissociation mechanism of the smallest aldehyde, formaldehyde, has been studied extensively by theoretical calculations. Since its decomposition had been postulated to take place on the ground state PES after an S₁ to S₀ nonadiabatic transition,^[31] exploration for dynamics^[32–34] as well as stationary points^[35–38] on the S₀ PES have been the subjects of most theoretical studies. In the last two years, the nonadiabatic decay mechanisms were revealed in detail by Morokuma et al.^[13,39–41] and Robb et al.^[42,43] A new T₁/S₀ crossing seam has recently been discovered inside the potential well of formaldehyde,^[13,41] which has provided an answer to a long-standing mystery in the low energy photolysis how the S₀ species can be generated inside the potential well before the S₀ dynamics. Separately, S₁/S₀ and T₁/S₀ intersections with partially dissociated geometries (H···HCO) have been discovered,^[42,43] and demonstrated to be important in the photolysis where the photon energy is higher than the barriers of the C–H bond cleavage on the S₁ and T₁ PESs, respectively. Another higher energy channel through a potential well of hydroxycarbene has also been located.^[39,40] In contrast to formaldehyde, the C–C bond cleavage in acetone takes place mainly on excited-state PESs; occurring on the S₁ PES if the photon energy is much higher than the barrier on the S₁ PES,^[12,44–48] while it happens on the T₁ PES after the S₁ to T₁ nonadiabatic transition at low photon energies.^[49–51] Relevant excited-state stationary structures were ex-

plored by Liu et al. at the CASSCF level.^[52] A minimum on CI structure between the S₁ and S₀ surfaces was discovered by Diau et al. at the CASSCF level.^[44] The S₀, S₁, and S₂ PESs and their intersections were studied by Antol et al. at the CASPT2 and MRCI levels.^[53] Dissociation mechanisms involving the T₁ state were revisited by Maeda et al. at the CASPT2 level.^[29] Recently, a dissociation channel called “roaming channel”, known in formaldehyde and acetaldehyde photodissociation,^[54–56] has been proposed to take place on the S₀ PES of acetone.^[57] Four mechanisms generating the S₀ species before the roaming channel by either S₁→T₁→S₀ or direct S₁→S₀ transitions were systematically explored in a recent theoretical study.^[29] In spite of these extensive studies on the smallest aldehydes and ketones, only one theoretical study on the photodissociation of MEK has been reported. Only the barriers of the C–C bond cleavage on the S₁ PES were examined by Diau et al. on the basis of the CASSCF and TD-DFT calculations.^[12] Although PESs and their intersections of MEK might be very similar to those of acetone, this point has never been examined systematically hitherto.

3.2. Theoretical Method

Critical points, that is, MIN, TS, and MSX, on the S₀, S₁, and T₁ PESs of MEK were optimized at the CASPT2/6-31+G* level with an eight electrons and seven orbitals active space (8e,7o). This (8e,7o) active space includes two σ and two σ^* orbitals in addition to π , n , and π^* orbitals. The multi-state CASPT2^[58] and the single-state CASPT2^[59] were employed in calculations of the singlet states and the triplet state, respectively. The shift parameter 0.3 was applied in the CASPT2 calculations to avoid the intruder state problem.^[60] The term “seam of crossing” includes 3N-8 dimensional CI between states with the same spin and space symmetry as well as 3N-7 dimensional seam of crossing between states of different spin or space symmetry. Energy values and gradient vectors of the CASPT2 method were computed by the MOLPRO2006 program.^[61] By using these quantities, critical points were optimized by the GRRM program.^[62–64] TS structures were located by the *d*-ADDF method^[65,66] in the GRRM program. MSX structures were searched by a combination of the model-function^[41] method and the *d*-ADDF method. MSX structures were optimized using a combination of the gradient projection^[67,68] method and the rational function optimization^[69] method, in which the branching-plane updating method^[70] was employed to avoid computations of nonadiabatic coupling derivative vectors (CDVs). It should be noted that our MSX optimizer without use of CDVs gives the same optimized structures as those optimized with a method using CDVs within a given optimization threshold as demonstrated in reference [70].

3.3. Features of the S₀, S₁ and T₁ Potential Energy Surfaces

Optimized (8e,7o)-CASPT2/6-31+G* geometries are shown in Figure 7, in which one MIN on the S₀ PES (MIN1), one MIN on the S₁ PES (MIN2), and two MINs on the T₁ PES (MIN3 and MIN4) are presented. Eight TS structures were located on S₁

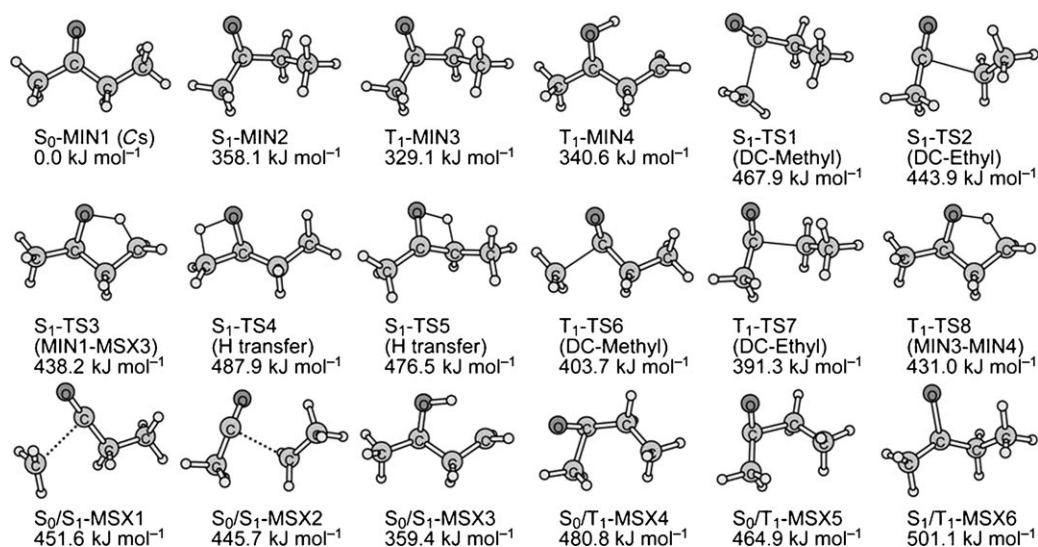


Figure 7. Optimized MIN, TS, and MSX structures for MEK at the (8e,7o)-CASPT2/6-31 + G* level.

and T₁ PESs; dissociation channels (DCs) of the methyl group (TS1 and TS6), DCs of the ethyl group (TS2 and TS7), and alkyl to oxygen H transfer channels (TS3-5 and TS8). Among them, only TS1 and TS2 have been reported in the literature on the basis of CASSCF and TD-DFT calculations.^[12] Figure 7 shows three MSXs between S₁ and S₀ (MSX1-3), two MSXs between T₁ and S₀ (MSX4 and 5), and one MSX between S₁ and T₁ (MSX6). MSX1 and MSX2 are similar to a S₁/S₀-MSX of acetone.^[29,44,53] Figure 8 summarizes the energy profiles on S₀, S₁, and T₁ PESs. As shown in the supporting information, energy changes due to conformation rearrangements are very small (only a few kJ mol⁻¹) on excited state PESs.

At first, we discuss DCs on the T₁ PES (TS6 and 7) after an S₁→T₁ transition. A similar DC on the T₁ PES is also known for

acetone. A key step is the S₁→T₁ transition. For acetone, although it was previously proposed on the basis of CASSCF calculations that a low energy S₁/T₁-MSX exists and that the S₁→T₁ takes place quickly through the MSX,^[52] a different conclusion has been proposed very recently, based on the more reliable CASPT2 calculations, that the S₁/T₁-MSX is higher in energy than both the S₁ dissociation barrier and the T₁ barrier,^[29] where the latter calculations better explain (especially recent) experimental observations. Similarly to acetone, in the present case of MEK, there is no low-energy crossing seam between S₁ and T₁ PESs. The lowest crossing point (MSX6) is located at a high-energy region in Figure 8. Therefore, the S₁-to-T₁ transition at low photon energy is possible only by trickling down from S₁ to T₁ while the molecule in the S₁ state spends a long

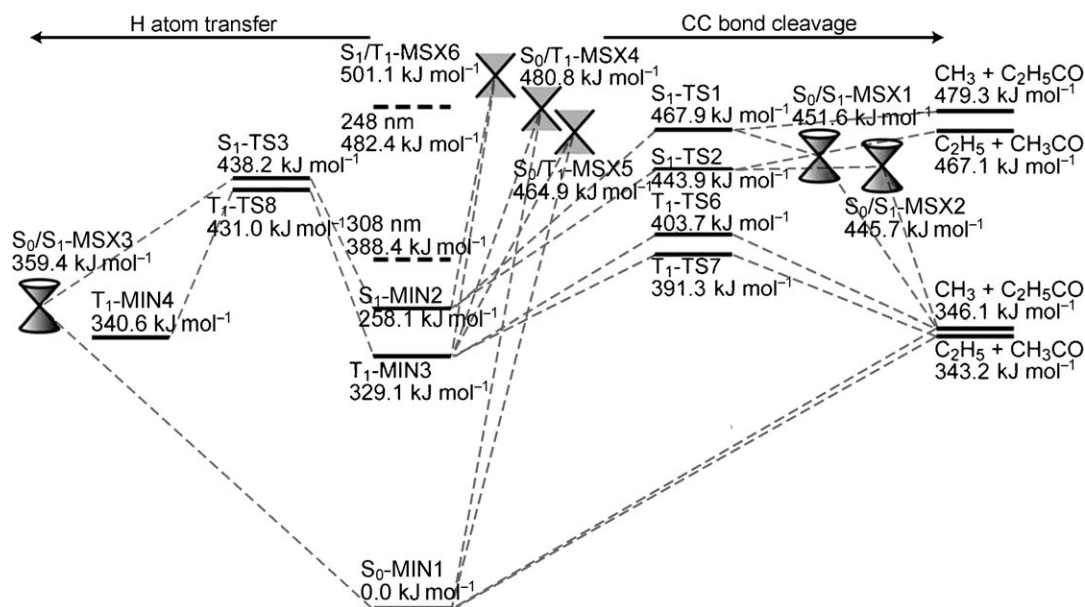


Figure 8. Potential energy profiles of the S₀, S₁, and T₁ potential energy surfaces of MEK at the (8e,7o)-CASPT2/6-31 + G* level.

time oscillating on the S_1 surface. This may be possible because the two PESs, although without crossing, are very close and nearly parallel to each other in energy at any place in the basin of S_1 -MIN2. The transition probability at each geometry should be small because the spin-orbital coupling between the two states belonging to the same electronic configuration is expected to be small. Therefore, this trickling transition mechanism should be very slow. This is a common $S_1 \rightarrow T_1$ mechanism among formaldehyde,^[13,41] acetone,^[29] and MEK. Such slow pathways are overtaken by more efficient S_1 pathways for higher photon energy.

At higher photon energy, two very different channels, that is, C–C bond cleavages and an H atom transfer on the S_1 PES, open. Here, our computations show that the H atom transfer via TS3 is preferred by 5.7 kJ mol^{−1} (in potential energy) over the dissociations via TS2 (or TS1). Although a similar H atom transfer on the S_1 PES of acetone, that is, an excited state keto–enol isomerisation, exists as a minor channel, its barrier is 30.6 kJ mol^{−1} higher than the TS of methyl dissociation.^[29] Similarly, in MEK, two TSs of excited state keto–enol isomerisations, that is, for the H atom transfer channel from the methyl group of MEK via TS4 and from the CH₂ (in ethyl group) of MEK through TS5, were located at 487.9 kJ mol^{−1} and at 476.5 kJ mol^{−1}, respectively. TS3 for H atom transfer from CH₃ in the ethyl group is most stable among these three TSs for possible H atom transfer reactions. After going over TS3, the system can come down to the S_0 PES via S_1/S_0 -MSX3. Starting from the S_1/S_0 -MSX3 geometry, a geometry optimization directly converges to S_0 -MIN1. Although we found a shallow local minimum (an open-shell singlet species at 335.9 kJ mol^{−1}) close to the geometry of S_1/S_0 -MSX3 on the PES of the UB3LYP/6-31 + G* method, the barrier from the local minimum to MEK is only 4.3 kJ mol^{−1}. Therefore, regeneration of the S_0 state MEK mainly takes place after the $S_1 \rightarrow S_0$ transition because of the downhill potential from S_1/S_0 -MSX3 to S_0 -MIN1. From S_1/S_0 -MSX3, a DC generating C₂H₄ + CH₃COH might exist as a minor channel since the corresponding dissociation energy (362.7 kJ mol^{−1} relative to MIN1) is only slightly above S_1/S_0 -MSX3. In the dissociation reactions on S_0 the ethyl radical dissociation is preferred by 2.9 kJ mol^{−1} compared to the methyl group dissociation. Since the ethyl dissociation is preferred by 12.4 kJ mol^{−1} on the T_1 pathway, if a switch from the T_1 mechanism to the S_0 mechanism takes place, the branching ratio of methyl radical increases.

When TS1 or TS2 are passed instead of TS3, dissociation occurs directly on the S_1 PES. There are S_1/S_0 -MSX1 and S_1/S_0 -MSX2 outside the basin of MEK. The CH₃CO or C₂H₅CO moiety in these MSX structures are similar to the D₁/D₀-MSX structures of isolated radicals with a (almost) linear O=C–C backbone, and hence, they correlate to D₁/D₀-MSX structures of isolated radicals. These radicals can come down to their ground state through either S_1/S_0 -MSXs or D₁/D₀-MSXs before or after completion of the dissociations. This mechanism is very similar to the one found for acetone.^[29,44,53] The DC of ethyl radical is preferred by 24.0 kJ mol^{−1} compared to the DC of methyl group in this S_1 dissociation mechanism, and therefore a

switch from the T_1 or S_0 mechanisms to the S_1 mechanism decreases the branching ratio of the methyl radical.

4. Mechanism of Photodissociation

As discussed above, we have three possible channels: 1) the $S_1 \rightarrow T_1$ trickling transition followed by the C–C bond cleavages (TS7 and 6) on the T_1 PES (denoted as T_1 pathway) to produce C₂H₅ + CH₃CO and CH₃ + C₂H₅CO, respectively, 2) the excited-state H atom transfer (TS3) on S_1 followed by the $S_1 \rightarrow S_0$ transition (MSX3), regeneration of the ground state MEK, and the C–C bond cleavages on the S_0 PES (denoted as S_1/S_0 -diradical pathway) also to yield C₂H₅ + CH₃CO and CH₃ + C₂H₅CO, and 3) the direct C–C bond cleavages (TS1 and 2) on the S_1 PES (denoted as S_1 pathway), which also produces C₂H₅ + CH₃CO and CH₃ + C₂H₅CO.

At the 248 nm (~482 kJ mol^{−1}) photolysis, all these pathways are energetically open even at 0 K. As discussed above and in ref. [29] for acetone, the T_1 pathway can be neglected when the photon energy is higher than the barriers on the S_1 surface because the trickling transition without explicit crossing is very slow. Of the other two, the S_1/S_0 -diradical pathway is energetically slightly the more favourable, which is enhanced when the vibrational zero-point energy (ZPE) and tunnelling corrections are taken into account. Table 3 shows harmonic ZPE correc-

Table 3. Barrier height estimations of TS2 and TS3 with the harmonic zero-point-energy corrections and the Wigner tunnelling corrections.

	MIN1	MIN2	TS2	TS3	Obsd.
E [kJ mol ^{−1}]	0.0	358.1	443.9	438.2	–
ZPE [kJ mol ^{−1}]	301.7	297.1	286.6	284.0	–
$E + ZPE$ [kJ mol ^{−1}]	0.0	353.5	428.8	420.5	–
$\omega^{\ddagger[a]}$ [cm ^{−1}]	–	–	467.2i	2091.6i	–
$E_a^{1[b]}$ [kJ mol ^{−1}]	–	–	75.3	67.0	–
$E_a^{2[c]}$ [kJ mol ^{−1}]	–	–	79.3	67.4	–
$E_a^{3[d]}$ [kJ mol ^{−1}]	–	–	78.4	63.6	–
$E_{S1}^{[e]}$ [kJ mol ^{−1}]	–	–	427.9	416.7	398 ± 9 ^[f]

[a] Imaginary frequencies for TS2 and TS3. [b] Differences in $E + ZPE$ values between TSs and MIN2. [c] Activation energies from MIN2 to TS2 or TS3 obtained by the Arrhenius plot of computed canonical rates without the tunnelling correction. [d] Activation energies from MIN2 to TS2 or TS3 obtained by the Arrhenius plot of computed canonical rates with the tunnelling correction. [e] Estimated E_{S1} as $(E + ZPE + E_a^3 - E_a^2)$. [f] Experimental E_{S1} (see Section 2.3).

tions and crude estimations of the tunnelling effects to the barriers of S_1 -TS2 and S_1 -TS3. The tunnelling effects were estimated by the Arrhenius plot of canonical reaction rate constants in Equation (6) with one-dimensional Wigner correction in Equation (7):

$$k = \Gamma \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_{MIN}} e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

$$\Gamma = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \right)^2 \quad (7)$$

In Equation (6), Q_{TS} and Q_{MIN} are the total partition functions for TSs and MIN2, respectively, based on harmonic and rigid-rotor approximations. Table 3 lists the activation energies, E_a , obtained as the slopes of the Arrhenius plot with and without the tunnelling correction (E_{a3} and E_{a2} , respectively). The final effective barriers (E_{S1} in Table 3) for S_1 -TS2 and S_1 -TS3 were estimated by adding the ZPE correction and (E_{a3} - E_{a2}) to the potential barriers. As expected, the tunnelling effect on S_1 -TS2 is very small and is much larger in S_1 -TS3. Moreover, the final estimated barrier E_{S1} of S_1 -TS3 is lower than S_1 -TS2, by 11.2 kJ mol^{-1} . Therefore, we suggest that the S_1/S_0 -diradical pathway may be a major mechanism in the 248 nm photolysis. It should be noted that such a small difference in barrier height may be negligible when the available kinetic energy is very high in high energy photolysis starting from the S_2 PES.^[12,44,45]

At the 308 nm ($\sim 388 \text{ kJ mol}^{-1}$) photolysis, all the three pathways are close in energy at 0 K. At a finite temperature, the system has a certain population of vibrationally excited molecules depending on the temperature, and they may undergo one of the three pathways with the photon energy plus the initial vibrational energy. As discussed, the straight SV plot indicates that only one single mechanism is dominant in the 308 nm photolysis at 298 K. We propose that it is the S_1/S_0 -diradical mechanism in the following discussions. Firstly, the T_1 mechanism can be excluded as discussed above. From the theoretical calculations, it can be pointed out that the ISC from S_1 to T_1 is slower in MEK than in acetone, because the energy gap between S_1 -MIN2 and T_1 -MIN3 (29.0 kJ mol^{-1}) in MEK is larger than that in acetone (21.2 kJ mol^{-1}), at the same computation level.^[29] Moreover, the barrier of the S_1 pathway in MEK ($443.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) is slightly lower than that in acetone ($454.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Hence, one may conclude that these two are reasons for the lack of contribution of a T_1 pathway in MEK. However, at least at low pressure, the T_1 mechanism should be dominant because it can take place with the excess energy of $391.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, which is much lower than $443.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, required in the S_1 mechanism. Note that the barrier for ethyl dissociation does not change significantly depending on computation levels. Diau et al.^[12] also obtained similar barrier height of 442 kJ mol^{-1} and 454 kJ mol^{-1} at CASSCF and TD-DFT levels, respectively.

In the 308 nm photolysis at 298 K, the population of molecules with excess energy of $443.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ should be much smaller than that of $391.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Therefore, it is highly unlikely that the S_1 mechanism is dominant and the T_1 mechanism has no contribution at low pressure in this low energy photolysis. Actually, in acetone, the T_1 mechanism is dominant at low pressure but is over taken by the S_1 mechanism at high pressures (because of the large and small pressure dependences of QY in the T_1 and S_1 mechanisms, respectively), and the resulting SV plot is curved. More strangely, the QY of MEK without the T_1 mechanism is higher than the QY of acetone in Figure 6 even at low pressures. Hence, another mechanism that can take place with excess energy of around or below $391.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ is necessary to explain the lack of contribution of the T_1 mechanism. Furthermore, the QY at low pressures is

close to unity in MEK in Figure 6, which is also inconsistent with the S_1 mechanism that requires significant thermal activation by a probability much smaller than unity. Among the pathways considered in this study, only the S_1/S_0 -diradical pathway can explain both the lack of contribution of the T_1 mechanism and the high QY at low pressures. The most important point is that the pathway for H atom transfer has a low barrier and can take place without thermal activation through H atom tunnelling. In the case of acetone without such a tunnelling channel, dissociation does not happen below the barrier on the T_1 surface ($403.0 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[29] which is slightly higher than at 308 nm. Consequently, the QY in acetone does not become unity even at very low pressures. On the other hand, if the H atom tunnelling is possible without thermal activation, it is convincing that the QY in MEK can be near unity at low pressures. The lack of contribution of the T_1 mechanism can also be interpreted by an assumption that the H atom tunnelling is faster than the ISC. To obtain further evidence for the importance of this mechanism, more experimental and theoretical studies are required. An experiment using deuterated MEK would provide additional information. Theoretically, a simulation is required to see how vibrational wavefunctions leak out of the S_1 basin through the tunnelling or the ISC, although direct-dynamics simulations using reliable multi-reference ab initio methods seem to be very difficult because both the tunnelling and the ISC are expected to be very slow. In such cases, an accurate multi-dimensional global potential function is needed,^[71] although development of such potential functions for systems greater than ten atoms is still very challenging.

The proposed mechanisms are summarized in Figure 9. After the 248 nm photoexcitation, an H atom transfer occurs on the S_1 PES through S_1 -TS3 to generate S_0/S_1 -MSX3. A nonadiabatic transition takes place in the CI, then the transferred H atom immediately comes back to the methyl group on the S_0 PES to regenerate the ground state MEK. On the S_0 PES, MEK decomposes into either $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{CH}_3$ or $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$. In the

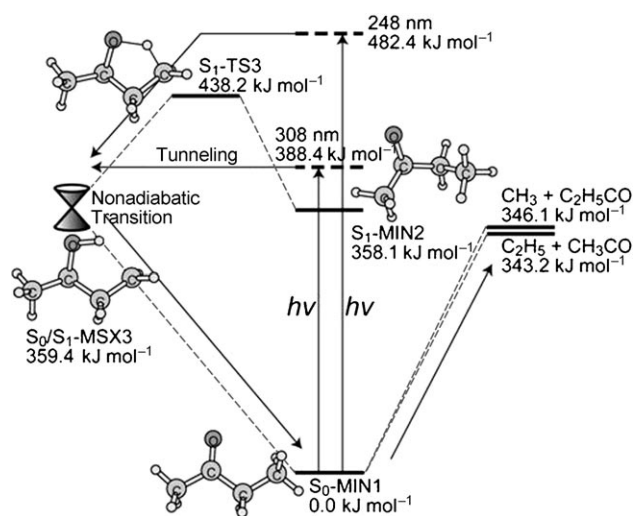


Figure 9. A summary of the photodissociation mechanisms of MEK at the 248 nm and 308 nm photoexcitations.

308 nm photolysis, the excitation energy is not sufficient to overcome the barrier of the excited state H atom transfer. We have proposed that the barrier is passed through by an H atom tunnelling.

The estimated E_{S_1} for S_1 -TS3 (416.7 kJ mol⁻¹) in Table 3 is ~10 kJ mol⁻¹ higher than the experimentally determined barrier height of 398 ± 9 kJ mol⁻¹. Several reasons can be considered for this; the computation level, the one-dimensional approximation in the tunnelling correction, and some assumptions in the fitting of the experimental data. Computationally, more expensive calculations including larger active space, higher-order electron correlations, larger basis functions, and multidimensional tunnelling corrections can be considered for better energetics in the future studies. We recall here that we had to use several approximations in deriving the experimental E_{S_1} value as well (Section 2.3). Further QY measurements, in particular at longer wavelengths and low temperatures, would help to better define the barrier height on the S_1 surface. In summary, we believe the agreement between experiment and theory is reasonable, lending credence to the proposed photodissociation mechanism of MEK.

5. Implications for Tropospheric Chemistry

The rate of atmospheric photodissociation of MEK, $J_{\text{MEK}}(s^{-1})$, is given by Equation (8):

$$J_{\text{MEK}} = \int F(\lambda, z, \chi) \Phi_{\text{MEK}}(\lambda, P, T) \sigma_{\text{MEK}}(\lambda, T) d\lambda \quad (8)$$

where F is the actinic photon flux (quanta cm⁻² nm⁻¹ s⁻¹) that depends on the wavelength, λ , the altitude, z , and the solar zenith angle, χ . The tropospherically more relevant wavelength from our experimental study is 308 nm. The T - and P -dependent Φ_{MEK} and T -dependent σ_{MEK} values we propose imply that the photolysis rate of MEK decreases with altitude at this wavelength up to a few kilometres. For example, the decrease of the $\Phi_{\text{MEK}} \times \sigma_{\text{MEK}}$ product is ~60% when going from ground level ($T=298$ K and $P=1000$ mbar) to 5 km altitude ($T \approx 250$ K and $P \approx 550$ mbar), while F increases only by ~30% at 308 nm. At even higher altitudes, the actinic photon flux increases rapidly with z , which probably becomes the decisive factor leading to an increase of the photodissociation rate. Nevertheless, our assessment may be taken as an indication for the photolysis rate of MEK indeed being slower in the free and upper troposphere than previously thought, in accordance with the estimations by Hynes et al.^[26] and Baeza-Romero et al.^[8] Consequently, the relative importance of the OH reaction increases, which is the other important tropospheric sink of MEK beside photolysis. While the computation of the atmospheric rate of OH reactions is straightforward, more information on photodissociation QYs as a function of wavelength (~290–330 nm), temperature (~200–300 K), and air pressure (~100–1000 mbar) is required in order to provide accurate parameterised J_{MEK} for the use in atmospheric modelling studies.

Acknowledgements

This work has been supported by the European FP6 Project SCOUT-O3 and the Hungarian Scientific Fund OTKA (contracts K68437 and OMFB-00992/2009). This work is also partly supported by a grant from Japan Science and Technology Agency with a Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) in the Area of High Performance Computing for Multiscale and Multiphysics Phenomena as well as grants from US AFOSR (Grant No. FA9550-07-1-0395 and FA9550-10-1-030). The computational resources at the Research Center for Computational Science at Institute for Molecular Science are gratefully acknowledged.

Keywords: adiabatic and nonadiabatic pathways • atmospheric chemistry • computational chemistry • photodissociation • quantum yield

- [1] H. Singh, L. Salas, R. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M. Evans, B. Field, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, R. Talbot, G. Sachse, J. Crawford, M. Avery, S. Sandholm, H. Fuelberg, *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, D15S07.
- [2] F. Fehsenfeld, G. Ancellet, T. Bates, A. Goldstein, R. Hardesty, R. Honrath, K. Law, A. Lewis, R. Leaitch, S. McKeen, J. Meagher, D. Parrish, A. Pszenny, P. Russell, H. Schlager, J. Seinfeld, R. Talbot, R. Zbinden, *J. Geophys. Res.* **2006**, *111*, D23S01.
- [3] I. Galbally, S. Lawson, I. Weeks, S. Bentley, R. Gillett, M. Meyer, A. Goldstein, *Environ. Chem.* **2007**, *4*, 178–182.
- [4] H. Khwaja, A. Narang, *Chemosphere* **2008**, *71*, 2030–2043.
- [5] R. Sommariva, J. A. de Gouw, M. Trainer, E. Atlas, P. D. Goldan, W. C. Kuster, C. Warneke, F. C. Fehsenfeld, *Atmos. Chem. Phys. Disc.* **2008**, *8*, 12371–12408.
- [6] M. Ammann, R. Atkinson, R. A. Cox, J. Crowley, R. Hynes, M. E. Jenkin, W. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe, T. Wallington in IUPAC subcommittee for gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. Evaluated kinetic data-Data Sheet P8, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, **2005**.
- [7] M. Ammann, R. Atkinson, R. A. Cox, J. Crowley, M. E. Jenkin, R. Hynes, W. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe, T. Wallington in IUPAC subcommittee for gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. Evaluated kinetic data - Data Sheet HOx VOC20, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, **2007**.
- [8] M. T. Baeza-Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price, P. W. Seakins, L. M. Wang, *Faraday Discuss.* **2005**, *130*, 73–88.
- [9] H. Singh, M. Kanakidou, P. Crutzen, D. Jacob, *Nature* **1995**, *378*, 50–54.
- [10] L. Jaeglé, D. J. Jacob, W. H. Brune, P. O. Wennberg, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 469–489.
- [11] W. A. Noyes, G. B. Porter, J. E. Jolley, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 49–94.
- [12] E. W. G. Diau, C. Kötting, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 273–293.
- [13] P. Zhang, S. Maeda, K. Morokuma, B. Braams, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114304.
- [14] Y. Haas, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 6–16.
- [15] W. H. Raber, G. K. Moortgat in *Photooxidation of Selected Carbonyl Compounds in Air: Methyl Ethyl Ketone, Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein and Methylglyoxal*, (Ed. J. Barker), World Scientific Publishing, Singapore, **1987**.
- [16] V. Khamaganov, R. Karunanandan, A. Rodriguez, J. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4098–4113.
- [17] B. Rajakumar, T. Gierczak, J. F. Flad, A. R. Ravishankara, J. B. Burkholder, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *199*, 336–344.
- [18] S. P. Sander, B. J. Finlayson-Pitts, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, H. Keller-Rudek, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, M. J. Molina, G. K. Moortgat, V. L. Orkin, A. R. Ravishankara, P. H. Wine, *JPL Publication* **2006**, Evaluation Number 15.
- [19] M. T. Baeza-Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price, P. W. Seakins, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 232–236.
- [20] R. Nádasdi, *Ph.D. Thesis*, Budapest University of Technology and Economics, **2009**.

- [21] T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle, A. R. Ravishankara, *Chem. Phys.* **1998**, *231*, 229–244.
- [22] R. Nádasdi, G. Kovács, I. Szilágyi, A. Demeter, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 31–35.
- [23] J. Troe, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 573–581.
- [24] M. F. Mérienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, *J. Atmos. Chem.* **1995**, *20*, 281–297.
- [25] R. Martinez, A. Buitrago, N. Howell, C. Hearn, J. Joens, *Atmos. Environ. A* **1992**, *26 A*, 785–792.
- [26] A. J. Hynes, E. A. Kenyon, A. J. Pounds, P. H. Wine, *Spectrochim. Acta A* **1992**, *48*, 1235–1242.
- [27] M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6742–6756.
- [28] I. Szilágyi, G. Kovács, M. Farkas, G. L. Zügner, A. Gola, S. Dóbbé, A. Demeter, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *97*, 437–446.
- [29] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1841–1845.
- [30] M. Blitz, D. Heard, M. Pilling, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 374–379.
- [31] C. Moore, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 1–33.
- [32] G. Peslherbe, W. Hase, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7882–7894.
- [33] J. Bowman, X. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 321–332.
- [34] X. S. Li, J. M. Millam, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10062–10067.
- [35] R. L. Jaffe, D. M. Hayes, K. J. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 5108.
- [36] R. L. Jaffe, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1976**, *60*, 4881–4886.
- [37] D. Feller, M. Dupuis, B. C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 218–226.
- [38] L. B. Harding, S. J. Klippenstein, A. W. Jasper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4055–4070.
- [39] P. Zhang, *Ph.D. Thesis*, Emory University, **2005**.
- [40] B. C. Shepler, E. Epifanovsky, P. Zhang, J. M. Bowman, A. I. Krylov, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13267–13270.
- [41] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1704–1710.
- [42] M. Araujo, B. Lasorne, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7489–7491.
- [43] M. Araujo, B. Lasorne, A. L. Magalhães, G. A. Worth, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 144301.
- [44] E. W.-G. Diau, C. Kötting, T. I. Sølling, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 57–78.
- [45] T. I. Sølling, E. W.-G. Diau, C. Kötting, S. D. De Feyter, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 79–97.
- [46] W.-K. Chen, J.-W. Ho, P. Y. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 411–418.
- [47] W.-K. Chen, J.-W. Ho, P. Y. Cheng, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6805–6817.
- [48] W.-K. Chen, P. Y. Cheng, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6818–6829.
- [49] R. A. Copeland, D. R. Crosley, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 362–368.
- [50] H. Zuckermann, B. Schmitz, Y. Haas, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4835–4837.
- [51] S. W. North, D. A. Blank, J. D. Gezelter, C. A. Longfellow, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4447–4460.
- [52] D. Liu, W. H. Fang, X. Y. Fu, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 86–92.
- [53] I. Antol, M. Eckert-Maksić, M. Ončak, P. Slaviček, H. Lischka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2008**, *73*, 1475–1494.
- [54] D. Townsend, S. A. Lahankar, S. K. Lee, S. D. Chambreau, A. G. Suits, X. Zhang, J. Rheinecker, L. B. Harding, J. M. Bowman, *Science* **2004**, *306*, 1158–1161.
- [55] A. G. Suits, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 873–881.
- [56] B. R. Heazlewood, M. J. T. Jordan, S. H. Kable, T. M. Selby, D. L. Osborn, B. C. Shepler, B. J. Braams, J. M. Bowman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 12719–12724.
- [57] V. Goncharov, N. Herath, A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9423–9428.
- [58] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299–306.
- [59] H. J. Werner, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 645–661.
- [60] B. O. Roos, K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215–223.
- [61] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, *MOLPRO, version 2006.1*, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>.
- [62] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277–282.
- [63] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742–5753.
- [64] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933–8941.
- [65] S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 95–99.
- [66] S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174306.
- [67] M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269–274.
- [68] F. Sicilia, L. Blancafort, M. Bearpark, M. Robb, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 257–266.
- [69] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 52–57.
- [70] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1538–1545.
- [71] J. M. Bowman, B. J. Braams, S. Carter, C. Chen, G. Czako, B. Fu, X. Huang, E. Kamarchik, A. R. Sharma, B. C. Shepler, Y. Wang, Z. Xie, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1866–1874.

Received: June 30, 2010

Published online on October 18, 2010

DIRECT KINETIC STUDY OF THE OH-RADICAL INITIATED OXIDATION OF PIVALALDEHYDE, (CH₃)₃CC(O)H, IN THE GAS PHASE

E. SZABÓ, G. L. ZÜGNER, M. FARKAS, I. SZILÁGYI, S. DÓBÉ*

Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center of the

Hungarian Academy of Sciences, Pusztaszeri út 59-67, H-1025 Budapest, Hungary

E-mail: dobe@chemres.hu

ABSTRACT

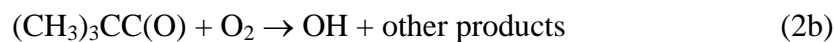
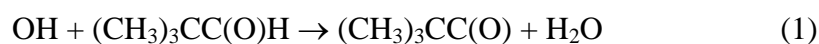
The low-pressure fast discharge flow method was used to study the kinetics of the oxidation reaction system OH + (CH₃)₃CC(O)H + O₂ at room temperature. OH radicals were monitored by resonance fluorescence detection; helium was the carrier gas. The rate constant for the overall reaction between OH radicals and pivalaldehyde, (CH₃)₃CC(O)H, (1) was determined to be $k_1(298\text{ K}) = (2.65 \pm 0.34) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, given with 2σ statistical uncertainty. The OH yields of $\Gamma_{\text{OH}} = 0.26 \pm 0.10$ and $\Gamma_{\text{OH}} = 0.15 \pm 0.06$ were measured for the pivaloyl radical, (CH₃)₃CC(O), + O₂ reaction at $P = 1.81$ and 3.46 mbar reaction pressures, respectively. Comparison with literature and the atmospheric implications have been discussed.

Keywords: atmospheric kinetics, pivalaldehyde, OH reaction rate constant, OH product yield.

* For correspondence.

INTRODUCTION

Aldehydes, among them pivalaldehyde (PVA), 2,2-dimethyl-propanal ((CH₃)₃CC(O)H), are important trace constituents of the atmosphere. They are emitted from both biogenic and anthropogenic sources, and are reaction intermediates formed in the atmospheric degradation of most atmospheric organics¹. The oxidative degradation of aldehydes contributes significantly to the HO_x and O₃ budget of the troposphere and they are precursors for peroxyacylnitrates, which are components of urban smog and efficient reservoirs of NO_x². Similarly to other aldehydes, a major atmospheric loss process of pivalaldehyde is the reaction with OH radicals (1). The reaction takes place predominantly via the abstraction of the aldehydic H atom³⁻⁴ leading to the pivaloyl (PVL), 2,2-dimethyl-propionyl ((CH₃)₃CC(O)), radical. PVL reacts exclusively with O₂ in the atmosphere and is known to form the pivaloyl-peroxyl radical, (CH₃)₃CC(O)O₂ (2a)³. By analogy with the acetyl (CH₃CO) + O₂⁵⁻⁶ and propionyl (C₂H₅CO) + O₂⁷⁻⁸ reactions, OH formation is also an expected reaction channel in the reaction of PVL radicals with O₂ (2b).



Objective of our study was to determine rate constant for the overall reaction between OH radicals and pivalaldehyde, k_1 , and to determine OH yields (branching ratios), $\Gamma_{\text{OH}} = k_{2b}/k_2$, at room temperature and a few mbar pressure of helium.

EXPERIMENTAL

The low-pressure fast discharge flow method (DF) was applied to investigate the oxidation kinetics of pivalaldehyde initiated by OH radicals. OH was detected directly by $A^2\Sigma(v=0) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$ resonance fluorescence (RF) using a microwave-powered resonance lamp for excitation. Details of the kinetic apparatus and RF detection have been presented previously⁹⁻¹⁰.

The 60.0-cm-long, 4.01-cm-i.d. flow tube reactor was constructed of Pyrex and was coaxially equipped with a moveable quartz injector. The inner surface of the reactor was coated with a thin layer of halocarbon wax to reduce heterogeneous wall effects. OH radicals were reacted with $(CH_3)_3CC(O)H$ in the flow reactor in the presence and absence of O_2 . OH was produced in the reaction of H atoms with a slight excess of NO_2 inside the moveable injector: $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$. Hydrogen atoms were obtained by microwave-discharge dissociation of H_2 , in large excess of He flow. Helium was the main carrier gas which was regulated by calibrated mass flow controllers. The smaller flows of reactants and radical-source molecules were regulated by needle valves and determined from the pressure rise over time in known volumes. The reaction pressure was measured with a calibrated capacitance manometer. The flow tube was connected downstream to a detection block where the induced resonance fluorescence of OH was viewed through an interference filter centred at 307 nm and detected by a photomultiplier. The multiplier output was fed into a purpose-built data acquisition PC-board for signal averaging and further analysis. The detection limit for OH was $\sim 2 \times 10^9$ molecule cm^{-3} (at $S/N = 1$ signal-to-noise ratio).

The experimental procedure involved monitoring of the concentration of OH radicals at different positions of the moveable injector (at varied reaction times) in the presence and absence of O_2 , i.e., for $OH + (CH_3)_3CC(O)H$ and $OH + (CH_3)_3CC(O)H + O_2$. Both

pivaldehyde and O₂ were used in large excess over OH and they entered the reactor upstream through side arms. The initial OH concentration was [OH]₀ ≈ 3 × 10¹¹ molecule cm⁻³, along with [(CH₃)₃CC(O)H] ≈ 4 × 10¹² and [O₂] ≈ 1 × 10¹⁵ molecule cm⁻³. The “O₂ flow on” and “O₂ flow off” runs, or vice versa, were conducted in a back-to-back manner. The linear flow velocity was $v_{\text{lin}} \approx 15 \text{ m s}^{-1}$ allowing kinetic measurements to be performed on the ms time scale.

Table 1. Materials used in the experiments

Name	Supplier	Purity (%)	Notes
He	Messer-Griesheim	99.996	^a
H ₂	Messer Griesheim	99.995	^b
Ar	Linde	99.9990	^b
O ₂	Messer Griesheim	99.995	
NO ₂	Messer Griesheim	98	^c
(CH ₃) ₃ CC(O)H	Aldrich	> 97	^d

^a As a carrier gas, it was passed through liquid-nitrogen-cooled silica-gel traps before entering the flow system. ^b Used as 5% H₂ + 10% Ar mixture in He. ^c Purified by low-temperature trap-to-trap distillation in vacuum and used as 1% mixture in He. ^d Degassed by freeze-pump-thaw cycles prior to use. It was metered in the flow tube either directly or premixed in 10–15% with He.

RESULTS

The experiments were carried-out at room temperature, $T = 298 \pm 3 \text{ K}$, and $P = 1.82$ and 3.46 mbar pressures of He.

OH signals were found to decrease with increasing reaction time both in the absence and presence of O₂, but the depletion was slower and the OH signals were bigger when oxygen was added to the system indicating the reformation of OH via reaction (2b). OH obeyed first-order kinetics for both OH + PVA and OH + PVA + O₂. Figure 1 presents

representative OH kinetic plots, where the decay curves drawn are non-linear least-squares (LSQ) fits to the experimental data.

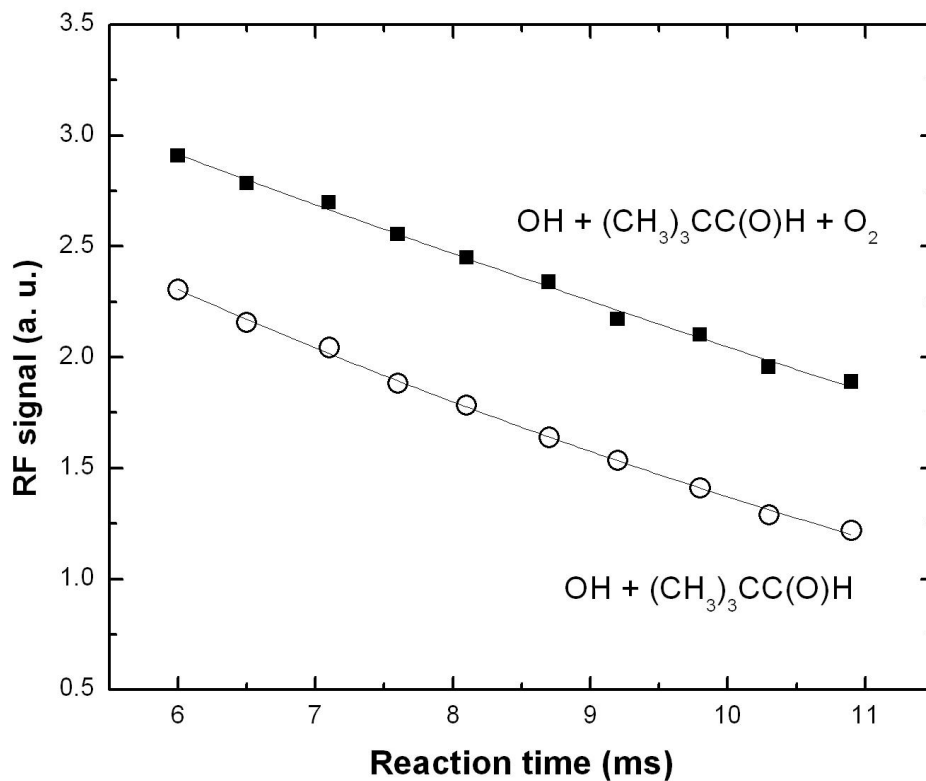


Figure 1. Typical OH decay plots determined for $\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$ and $\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H} + \text{O}_2$ in back-to-back experiments ($P = 1.82$ mbar, $T = 299$ K, $[\text{OH}]_0 \approx 3.4 \times 10^{11}$, $[\text{PVA}] = 3.6 \times 10^{12}$ and $[\text{O}_2] = 1.9 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3}).

The decay constant measured in the absence of O₂ is the pseudo-first-order rate constant for the reaction OH + PVA (1), $k_1' = k_1 [\text{PVA}] + \text{const}$; a plot of the k_1' values vs. the pivalaldehyde concentration is shown in Figure 2. Data plotted include all k_1' from both the 1.82 and 3.46 mbar experiments and show no discernible pressure dependence. The experimental data have defined a reasonable good straight line with a small intercept. A linear LSQ analysis has provided the rate constant value of

$$k_1(298 \text{ K}) = (2.65 \pm 0.34) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

(The errors above and throughout this Communication designate 2 σ statistical uncertainty.)

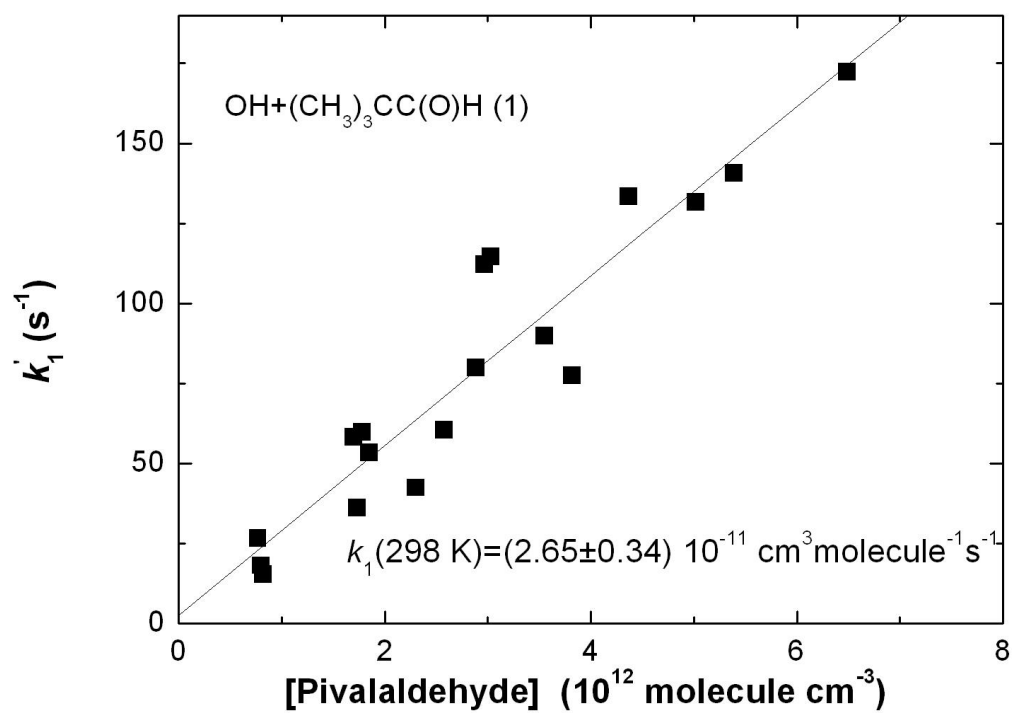


Figure 2. Plot of the pseudo-first-order decay constant vs. the pivalaldehyde concentration in the absence of O₂. The slope of the straight line provides the rate constant for the reaction OH + (CH₃)₃CC(O)H (1).

Under our experimental conditions only reactions (1), (2a), (2b) and the heterogeneous loss of OH took place, $\text{OH} + \text{wall} \rightarrow \text{products (w)}$. As we have shown in a previous publication⁵, the system of differential equations of reactions (1)–(w) can be solved analytically, providing Eq. (I) for the OH yield:

$$\Gamma_{\text{OH}} = (k_1' - k^*) / (k_1' - k_w) \quad (\text{I})$$

where k_1' is, the OH decay constant with $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$ (see also above), k^* is the OH decay constant with $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H} + \text{O}_2$ and k_w is the ‘wall’ rate constant of OH. The depletion of OH radicals on the wall of the reactor was determined in separate experiments to be $k_w = 8 \pm 3 \text{ s}^{-1}$.

The experimental conditions and kinetic results are summarised in Table 2. The OH yield has been found significant at the low pressures of the investigations; the more accurate result was obtained at 1.81 mbar where the OH reformation was more significant and the reproducibility was better: $\Gamma_{\text{OH}}(1.81 \text{ mbar}) = 0.26 \pm 0.10$.

Table 2. Experimental conditions and kinetic results for the OH-initiated oxidation of pivalaldehyde ($T = 298 \pm 3 \text{ K}$)

$P(\text{He})$ (mbar)	[PVA] (10^{12} cm^{-3})	$k_1'^a$ (s^{-1})	k^{*b} (s^{-1})	$\Gamma_{\text{OH}} \pm 2\sigma^c$	Runs ^d
1.81	0.77–4.37	22.8–223.3	18.1–192.1	0.26 ± 0.10	13
3.46	1.70–6.49	63.6–177.6	58.2–172.2	0.15 ± 0.06	5

^a OH decay constant in the absence of O_2 . ^b OH decay constant in the presence of O_2 ; the O_2 concentration was $\sim 2 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$. ^c OH yield (branching ratio), $\Gamma_{\text{OH}} = k_{2b}/k_2$. ^d Number of back-to-back determinations of k_1' and k^* .

DISCUSSION

The rate constant we have determined for the overall reaction between OH radicals and pivalaldehyde, $k_1(300\text{ K}) = (2.65 \pm 0.34) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, agrees well with most of the data reported in the literature. As for instance, in a recent study by D'Anna et al.⁴ the rate constant value of $k_1(298\text{ K}) = (2.86 \pm 0.13) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ has been determined by relative-rate kinetic experiments (for further references see also the paper of these authors). In an early work from our own laboratory, a significantly higher rate constant was determined for reaction (1) using also the DF-RF method⁹. The reason of the disparity is not known; the only apparent difference is a somewhat higher, but still not unusually high, wall consumption of OH ($k_w = 20 \text{ s}^{-1}$) in the previous experiments⁹.

Le Crâne and co-workers³ have carried out a detailed laboratory study on the atmospheric chemistry of pivalaldehyde using flash photolysis – UV absorption and continuous photolysis – FTIR absorption methods in 930 mbar synthetic air at 296 K. Pivaloyl (PVL), $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$, radicals were produced by reacting pivalaldehyde with Cl atoms. The authors have shown that the atmospheric fate of PVL radicals is the addition to O_2 to give pivalylperoxyl radical, $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$, (reaction (2a)) with a yield of >0.98 . The OH yields of 0.26 and 0.15 we have determined do not contradict with the results of Le Crâne et al., since we have performed the experiments at much lower pressures. In two of our recent studies, OH formation was shown to be the dominating reaction product for the $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ ⁵ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{O}_2$ ⁷ reactions in the low pressure regime of the DF technique. At ~ 1 mbar pressure of He, the OH yields were found close to unity, but they decreased quickly with increasing pressure as understood by the efficient competition between the pressure dependent O_2 -addition and the pressure independent OH-elimination^{5,7}. In our current study, we have observed also significant, although smaller OH yields for the reaction $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O}) + \text{O}_2$.

Some pressure dependence is also evident by the presented data, but measurements were done only at two pressures and no OH yields could be determined above ~4 mbar because of the small OH signals at higher pressures. The OH yields are compared in Table 3.

Table 3. Comparison of OH yields (Γ_{OH}) for the acyl + O₂ reactions in the low pressure regime ($T = 300$ K).

Reaction	$P(\text{He})$ (mbar)	Γ_{OH}	Reference
(CH ₃) ₃ CC(O) + O ₂	1.81	0.26 ± 0.10	This work
CH ₃ CO + O ₂	2.00	0.86	Kovács et. al. ⁵
C ₂ H ₅ CO + O ₂	2.00	0.86 ± 0.14	Zügner et al. ⁷
(CH ₃) ₃ CC(O) + O ₂	3.46	0.15 ± 0.06	This work
CH ₃ CO + O ₂	3.50	0.57	Kovács et. al. ⁵
C ₂ H ₅ CO + O ₂	3.59	0.68 ± 0.10	Zügner et al. ⁷

The OH yields presented in Table 3 are seen to be close to each other for the CH₃CO + O₂ and C₂H₅CO + O₂ reactions, while they are more than 3-times smaller for the (CH₃)₃CC(O) + O₂ reaction at comparable pressures. One possible explanation for the apparent small OH yields is that the pivaloyl radical is much less stable thermally compared with its acetyl and propionyl counterparts^{3,11} and so the decomposition reaction of PVL, (CH₃)₃CC(O) + M → (CH₃)₃C + CO + M, could compete efficiently with its reaction with the oxygen molecule. In this case, estimation of Γ_{OH} is no longer viable by using the simple Eq. (I).

The high rate constant we have determined for reaction (1) implies a short tropospheric lifetime of pivalaldehyde. Taking an average global OH concentration of $[\text{OH}]_{\text{global}} = 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ ¹², one obtains $\tau_{\text{OH}} \approx 1/(k_1(298 \text{ K}) \times [\text{OH}]_{\text{global}}) = 11$ hours estimate for the lifetime of PVA in the troposphere with respect to its reaction with OH radicals. Photolysis may be of comparable importance for the atmospheric removal of PVA,

but no photochemical study of pivalaldehyde has been reported in the gas phase. Based on our current experimental findings, and analogies with the acetyl and propionyl radical reactions with O_2 ^{5,7}, the OH yield for the PVA + O_2 reaction must be very small in atmospheric pressure air. Thus, the atmospheric photooxidation of pivalaldehyde is likely to occur via the OH initiation step, followed by the formation of the peroxy radical $(CH_3)_3CC(O)O_2$ which undergoes subsequent reactions with NO, NO_2 and other peroxy radicals.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the European Atmospheric Chemistry Project SCOUT-O3 (contract GOCE-CT2004-505390) and the Hungarian Research Fund (contract OMFB-00992/2009).

REFERENCES

1. A. MELLOUKI, G. LE BRAS, H. SIDEBOTTOM: Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase. *Chemical Reviews*, **103**, 5077 (2003).
2. B. J. FINLAYSON-PITTS, J. N. PITTS: Chemistry of the upper and lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, etc., 2003.
3. J. P. LE CRÂNE, E. VILLENAVE, M. D. HURLEY, T. J. WALLINGTON, S. NISHIDA, K. TAKAHASHI, Y. MATSUMI: Atmospheric chemistry of pivalaldehyde and isobutyraldehyde: Kinetics and mechanisms of reactions with Cl atoms, fate of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ radicals, and self-reaction kinetics of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 795 (2004).
4. B. D'ANNA, W. ANDRESEN, Z. GEFEN, C. NIELSEN: Kinetic study of OH and NO_3 radical reactions with 14 aliphatic aldehydes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 3057 (2001).
5. G. KOVÁCS, J. ZÁDOR, E. FARKAS, R. NÁDASDI, I. SZILÁGYI, S. DÓBÉ, T. BÉRCES, F. MÁRTA, G. LENDVAY: Kinetics and mechanism of the reactions of CH_3CO and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ radicals with O_2 . Low-pressure discharge flow experiments and quantum chemical computations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 4142 (2007).
6. M. A. BLITZ, D. E. HEARD, M. J. PILLING: OH formation from $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$: A convenient experimental marker for the acetyl radical. *Chemical Physics Letters*, **365**, 374 (2002).
7. G. L. ZÜGNER, I. SZILÁGYI, J. ZÁDOR, E. SZABÓ, S. DÓBÉ, X. L. SONG, B. S. WANG: OH yields for $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{O}_2$ at low pressure: Experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, **495**, 179 (2010).
8. M. T. BAEZA-ROMERO, M. A. BLITZ, D. E. HEARD, M. J. PILLING, B. PRICE, P. W. SEAKINS: OH formation from the $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{O}_2$ reaction: An experimental marker for the propionyl radical. *Chemical Physics Letter*, **408**, 232 (2005).
9. S. DÓBÉ, L. KHACHATRYAN, T. BÉRCES: Kinetics of reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic aldehydes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 847 (1989).
10. K. IMRIK, E. FARKAS, G. VASVÁRI, I. SZILÁGYI, D. SARZYŃSKI, T. BÉRCES, F. MÁRTA: Laser spectrometry and kinetics of selected elementary reactions of the acetonyl radical. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3958 (2004).

11. S. JAGIELLA, H. G. LIBUDA, F. ZABEL: Thermal stability of carbonyl radicals. Part I. Straight-chain and branched C-4 and C-5 acyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1175 (2000).
12. D. E. HEARD, M. J. PILLING: Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chemical Reviews*, **103**, 5163 (2003).



Kinetics and mechanism of the reaction of acetonyl radical, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$, with Br_2

Gábor L. Zügner^a, Emese Szabó^a, Mária Farkas^a, Sándor Dóbe^{a,*}, Katarzyna Brudnik^{b,*}, Dariusz Sarzyński^b, Jerzy T. Jodkowski^{b,1}

^aInstitute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Pusztaszeri út 59-67, H-1025 Budapest, Hungary

^bDepartment of Physical Chemistry, Wrocław Medical University, pl. Nankiera 1, 50-140 Wrocław, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2013

In final form 9 March 2013

Available online 20 March 2013

ABSTRACT

The low pressure fast discharge flow method with laser induced fluorescence detection of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ was employed to study the kinetics of the reaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}$ (1) at 298, 323 and 365 K. The rate coefficient at room temperature is $k_1 = (2.33 \pm 0.04 (2\sigma)) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which increases slightly with increasing temperature. Quantum chemistry (G2) and theoretical rate theory (conventional TST) computations have supplied results in qualitative agreement with experiment. The relatively slow rate of reaction (1) can be due to the resonance stabilization of the acetonyl radical.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

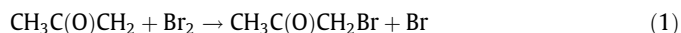
1. Introduction

Acetonyl (1-methylvinoyl) radical, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$, plays an important role in the chemistry of the troposphere affecting HOx and NOx cycles and in this way tropospheric O_3 budget. Acetonyl is formed via hydrogen abstraction reactions by OH radicals and Cl atoms from acetone, which is one of the most abundant organics in the background troposphere [1]. Beside its importance for atmospheric chemistry, acetonyl radical is of interest from a fundamental chemical kinetic point of view as well. The radical site in acetonyl is partially delocalized over the carbonyl double bond, which has been found to give rise to unusual kinetic behavior in some of the elementary reactions of this free radical [2,3]. As a continuation of our previous experimental and theoretical work [2–4] on the structure–reactivity relations of acetonyl, we have studied the reaction of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ radical with Br_2 molecule (1). This reaction has relevance also for the enthalpy of formation of the acetonyl radical: in the classical photobromination study of acetone by King et al. [5], reaction (1) was assumed to have small positive activation energy at deriving $\Delta_f H_{298}^\circ$ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$), but no method was available at the time of the investigations to confirm the assumption of the authors.

We have applied the direct reaction kinetic method of low pressure fast discharge flow (DF) coupled with laser induced fluorescence (LIF) monitoring of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ to determine rate coefficients for reaction (1) at a few temperatures. Preliminary quantum

chemical and theoretical reaction kinetic computations have been carried out to interpret and supplement the experiments. The enthalpy of formation of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ molecule has also been estimated by theory.

To our knowledge, no experimental or theoretical study has been reported on the reaction of acetonyl with Br_2 :



2. Methods

2.1. Experimental

The applied DF–LIF technique has recently been described in detail [2] and hence only a brief summary is given here.

The flow reactor was a 40.3 mm i.d. Pyrex tube which was equipped with a coaxially mounted moveable quartz injector to vary the reaction time. A thermostating jacket surrounded the reactor through which temperature regulated distilled water was flown. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ radicals were produced in the injector by reacting acetone with F atoms obtained from microwave dissociation of F_2 . Br_2/He gas mixture was introduced at the upper end of the reactor through a side arm. In order to diminish the wall loss of acetonyl, the inner surface of the reactor was coated with Halocarbon Wax (HW). The reaction was monitored by LIF detection of the depletion of the concentration of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ along the reaction distance. For excitation, we have used the third-harmonic generation wavelength (355 nm) of a Nd:YAG laser. That is, we have made use of our recent findings that the acetonyl radical can be detected with good sensitivity not only by a tunable laser source but also using a fixed-wavelength Nd:YAG laser [2]. The pulsed LIF

* Corresponding authors. Fax: +36 14381143.

E-mail addresses: dobe.sandor@ttk.mta.hu (S. Dóbe), katarzyna.brudnik@umed.wroc.pl (K. Brudnik).

¹ Deceased.

radiation emerging from the detection volume was passed through a 436 ± 25 nm band-pass filter, captured by a photomultiplier and averaged with a digital storage oscilloscope.

Helium (Linde, 99.996%) was the carrier gas which was passed through liquid-nitrogen-cooled traps before entering the flow system. F_2 (5% in 99.9995% He) was supplied by Messer–Griesheim. Acetone (Aldrich, 99.9+% HPLC grade) was degassed by freeze (77 K)–pump–thaw cycles in a vacuum line. Br_2 (Sigma–Aldrich, >99.5+%) was subjected to repeated low temperature vacuum distillations prior to use. HW was purchased from Halocarbon Products Corporation.

2.2. Theoretical method

Ab initio quantum chemical computations were performed in order to locate and characterize the relevant stationary points of the potential energy surface (PES) of the reaction. All equilibrium and transition-state (TS) structures were fully optimized at both the SCF and MP2 levels using the 6-31G(d) basis set. The GAUSSIAN-2 (G2) composite method was used to compute the energies of all species and of the transition state. The method carries out geometry optimization and a subsequent frequency calculation at SCF/6-31G(d), followed by a second geometry optimization at MP2 with the same basis set [6]. The minimal energy pathways were determined by intrinsic reaction coordinate analysis (IRC) at the SCF/6-31G(d) level of theory [6].

Transition state theory (TST) in its conventional formulation was applied to obtain rate constants for the studied reaction by making use of the computed ab initio data. The vibrational and rotational contributions to the thermodynamic functions were derived by the RRHO approximation (no free or internal rotation was considered). The tunneling correction factor was estimated by using the Wigner's formula [7].

3. Results and discussion

3.1. Experimental rate coefficient

The conventional ‘on–off’ pseudo-first-order experiments and evaluation procedure [8] were applied with $[Br_2] \gg [CH_3C(O)CH_2]_0 \approx 4 \times 10^{11}$ molecule cm^{-3} to determine the rate coefficient, k_1 , for the overall reaction between acetonil and Br_2 . Under pseudo-first-order conditions, the exponential decay constant, $k'_1 = k_1 [Br_2]$, can be obtained from the expression $\ln(S_{on}^{Ac}/S_{off}^{Ac}) = k'_1(z/w) = k'_1 t$, where S_{on}^{Ac} and S_{off}^{Ac} are the LIF signal strengths of the acetonil radical in the presence and absence of Br_2 , respectively, z is the varied reaction distance, w is the linear flow velocity and t is the reaction time. From k'_1 , the bimolecular rate coefficient is obtained by varying $[Br_2]$.

Representative pseudo-first-order $CH_3C(O)CH_2$ decays at 322 K are presented as semilogarithmic plots in the inset of Figure 1, and k'_1 vs. $[Br_2]$ data are plotted for the same temperature in the main panel. The linearity and zero intercepts of the pseudo-first-order plots indicate that reaction (1) was studied under kinetically isolated conditions; k'_1 and k_1 have been obtained by linear least squares analysis. The pseudo-first-order kinetics were obeyed well at 298 and 361 K reaction temperatures too. The $\ln S_{off}^{Ac}$ data as a function of reaction time gave also straight lines, their slopes provided $k_{wall} = (9 \pm 5) s^{-1}$ rate coefficient for the heterogeneous wall loss of acetonil independent of temperature. The errors given throughout the Letter refer to 2σ precision if not otherwise stated. The experimental conditions and results are compiled in Table 1.

To the best of our knowledge, the rate coefficients presented in Table 1 are the first determinations for the reaction of $CH_3C(O)CH_2$ with Br_2 . Up to now, we have performed kinetic experiments only

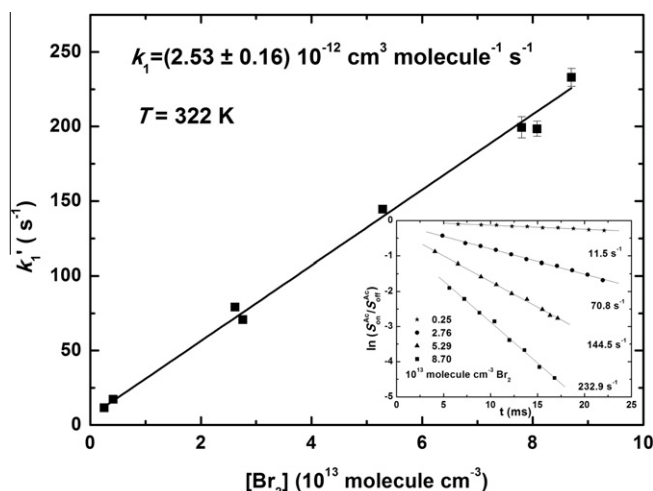


Figure 1. Representative pseudo-first-order plot (main panel) and acetonil LIF decays (inset) determined for the $CH_3C(O)CH_2 + Br_2$ (1) reaction at $T = 322$ K.

at three temperatures over the limited range of $T = 298$ – 361 K. Nevertheless, the data determined are believed to be sufficiently accurate to conclude that the rate of reaction (1) slightly, but definitely increases with increasing temperature. The temperature dependence corresponds to the Arrhenius activation energy of $E_{A,1} \approx 2.3$ kJ mol^{-1} . Clearly, experiments at more temperatures and in a wider range are needed to determine the accurate temperature dependence of reaction (1).

3.2. Theoretical results

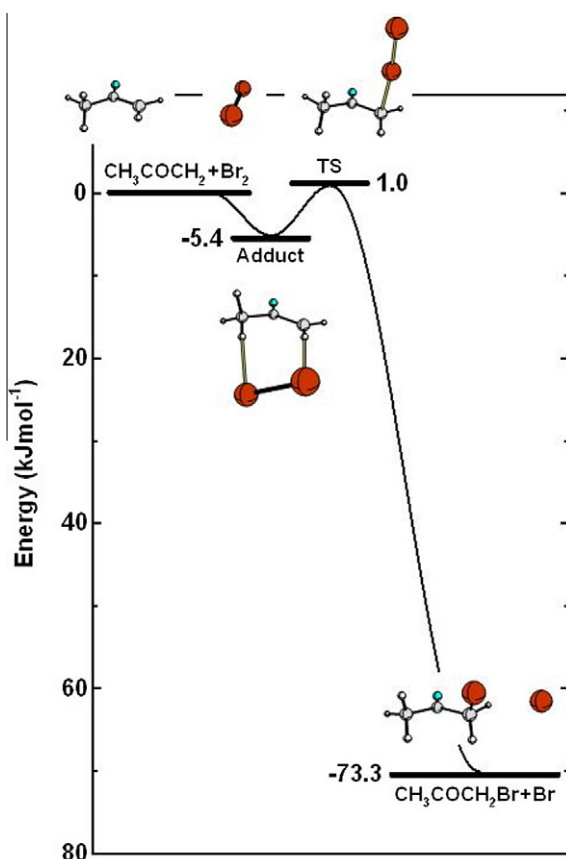
Schematics of structural features and the zero-point energy corrected relative energies computed for the $CH_3C(O)CH_2 + Br_2$ (1) reaction are summarized in Figure 2 (numerical values of geometrical parameters, frequencies and G2 energies are available as Supporting data). The reaction has been found to occur through a pre-reaction $CH_3C(O)CH_2 \cdots Br-Br$ complex (van der Waals adduct, MC) formed barrierless from the reactants. The pre-reaction complex has a loosely bound cyclic structure with $H \cdots Br$ distances greater than 3 Å and it is stabilized by just 5.4 kJ mol^{-1} binding energy (at 0 K, with respect to reactants). It is noted that the basis set superposition error (BSSE) can be significant for such a loose complex at the theoretical level and basis set applied; no correction for BSSE [9] has been made in the current work. The minimum energy pathway connects the complex and the products, $CH_3C(O)CH_2Br + Br$, through a transition-state structure (TS) having one imaginary frequency (first order saddle point). A small barrier height of 1.0 kJ mol^{-1} above reactants has been predicted for the TS at the G2 theoretical level. No post-reaction complex between the products could be located on the PES.

Reaction (1), the methathesis reaction between acetonil and Br_2 , is significantly exothermic, indicating that the weak $Br-Br$ bond is replaced by a stronger $C-Br$ bond: the computed G2 reaction enthalpy is $\Delta_r H_{298}^\circ(1) = -73.1$ kJ mol^{-1} (it is -73.3 kJ mol^{-1} at $T = 0$ K). The value of $\Delta_r H_{298}^\circ(1) = -64.9 \pm 8.5$ kJ mol^{-1} can be obtained by taking the standard enthalpies of formation of $CH_3C(O)CH_2$, Br_2 and Br from a recent critical data evaluation [10] as well as $\Delta_f H_{298}^\circ(CH_3C(O)CH_2Br)$ from [11]. Theory overestimates the exothermicity of the reaction by ~ 8 kJ mol^{-1} , but this is still a reasonable agreement in view of the significant uncertainty of the literature reaction enthalpy (the errors given are propagated values).

The G2 molecular parameters and energies have been applied in conventional TST analysis to calculate rate coefficient for reaction

Table 1Experimental conditions and kinetic results for the reaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{Br}_2$ (1)^a.

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (mbar)	<i>w</i> (cm s ^{−1})	10 ^{−13} [Br ₂] (molecule cm ^{−3})	<i>k</i> ₁ (s ^{−1})	10 ¹² (<i>k</i> ₁ ± 2σ) (cm ³ molecule ^{−1} s ^{−1})	No. of expts.
298 ± 3	3.5 ± 0.6	1070	0.5–11.9	19.8–279	2.33 ± 0.04	14
322 ± 2	3.5 ± 0.2	1230	0.25–8.7	11.5–233	2.53 ± 0.16	8
361 ± 2	3.4 ± 0.2	1300	0.42–6.5	12.4–185	2.73 ± 0.06	7

^a Results of the individual experiments are available as Supplementary data.**Figure 2.** Profile of the potential energy surface and molecular structures for the reaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{Br}_2$ (1). The energies given have been computed at the G2 level of theory ($T = 0$ K) and include the MP2/6-31G(d) zero-point energy corrections. Drawings of the molecular structures are based on MP2/6-31G(d) optimization.

(1); the activation barrier was taken relative to reactants, $E_0 = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($T = 0$ K). That is, we have assumed the pre-reaction acetonyl··Br₂ complex to have no kinetic effect: the system flies over the shallow potential well without being reverted to reactants or stabilized by collisions. The imaginary frequency obtained at the SCF/6-31G(d) theoretical level is -284 cm^{-1} (not scaled) which corresponds to 8% and 5% Wigner's tunneling corrections at 298 and 361 K, respectively (details of the kinetic calculations are presented as Supporting data). The small tunneling effect is in accordance with that the reaction involves the abstraction of a heavy bromine atom. The calculated rate coefficients increase with

Table 2Comparison of rate coefficients obtained by DF-LIF experiments and G2/TST computations given in 10^{−12} cm³ molecule^{−1} s^{−1}.

Temperature (K)	200	298	322	361	500	1000
<i>k</i> ₁ (theory)	0.12	0.26	0.31	0.40	0.81	3.80
<i>k</i> ₁ (experiment)	–	2.33	2.53	2.73	–	–

increasing temperature and can be represented by the equation of $k_1(\text{TST}) = 2.710^{-13}(T/300)^{2.1} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The computed and measured rate coefficients are compared at a few temperatures in Table 2.

As seen in Table 2, theory predicts a small positive temperature dependence similarly to the experimental findings, but the absolute values of the theoretical rate coefficients are on average ~8-times smaller. A potential problem is that single-reference electron correlation method has been used for describing the system with electron delocalization. Also, the acetonyl··Br₂ pre-reaction complex should be characterized at a higher level of theory with more extended basis set and then attempted its kinetic role to be assessed by relevant rate theories, such as the 2TST-model [12,13], or the statistical adiabatic channel model/RRKM approach [14].

As far as we know, $\text{CH}_3 + \text{Br}_2$ is the only polyatomic free radical + Br₂ reaction that has been the subject of quantum chemical and theoretical reaction kinetic investigations [15]. Drougas et al. have studied this reaction at the CCSD(T)//MP2/6-31+G(d,p) theoretical level and performed extended RRKM theory and quasi-classical trajectory (QCT) computations [15]. They have found the $\text{CH}_3 + \text{Br}_2$ reaction to proceed through a shallow pre-reaction complex (with ~4 kJ mol^{−1} stabilization energy) in the entrance channel, followed by a low barrier (~1 kJ mol^{−1}) transition state structure, but unlike in our case, they have also mapped a post-reaction complex, $\text{CH}_3\text{Br} \cdots \text{Br}$, in the exit channel formed with a substantial amount of excess energy [15]. The microcanonical RRKM and QCT computations have supplied rate coefficients in good agreement with experiment [16].

3.3. Reactivity of the acetonyl radical

Acetonyl has a partially delocalized electronic structure that may be portrayed by the limiting 'alkyl', $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{=O})\text{CH}_3$, and 'alkoxyl', $\text{CH}_2=\text{C}(\cdot\text{O})\text{CH}_3$, resonance structures [17,18]. The current experimental and theoretical study confirms our previous conclusion [2–4] that acetonyl reacts like a carbon-centered free radical and not like an alkoxy radical in its elementary reactions. Specifically, $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{=O})\text{CH}_3$ is formed in the reaction with Br₂, while alkoxy radicals apparently do not enter reaction with molecular bromine [19].

The reaction of acetonyl radical with molecular bromine is quite fast, but it is much slower compared with the alkyl radical + Br₂ reactions [16]; for example, the room temperature rate coefficient is ~50-times smaller than that of the $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Br}_2$ reaction (Table 3). The reduced reactivity can be attributed to the delocalized electronic structure of the acetonyl radical that has been observed also for the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2$ [2,3] and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{NO}$ reactions [2–4]. A measure of the electron delocalization is the resonance stabilization energy (RSE), which is 23 kJ mol^{−1} for the acetonyl radical [10]; the 'prototypical' resonance-stabilized $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ (allyl) and $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ (propargyl) radicals have 60 and 39 kJ mol^{−1} RSE, respectively [10,20].

Timonen and co-workers have studied the kinetics of the reactions of a great number of carbon-centered free radicals with

Table 3

Comparison of room temperature rate coefficients of the reactions of selected organic free radicals with molecular bromine.

Radical (R)	k (R + Br ₂ , 298 K) (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	RSE (R) ^a (kJ mol ⁻¹)
CH ₃ (methyl)	3.6×10^{-11} [16]	0
CH ₃ CH ₂ (ethyl)	1.1×10^{-10} [16]	0
HCO (formyl)	7.2×10^{-11} [21]	0
CH ₂ =CHCH ₂ (allyl)	9.3×10^{-12} [22]	60 [10]
HC≡CCH ₂ (propargyl)	1.2×10^{-12} [22]	39 [10] [20]
CH ₃ (CO)CH ₂ (acetonyl)	2.3×10^{-12} This work	23 [10]
CH ₃ O (methoxy)	$<8 \times 10^{-16}$ [19]	0

^a Resonance stabilization energies defined as $RSE(allyl) = DH_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - DH_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, $RSE(propargyl) = DH_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - DH_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$ and $RSE(acetonyl) = DH_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - DH_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$ differences of bond dissociation energies. Zero RSE means that the given free radical has no electron delocalization.

Br₂ using the pulsed laser photolysis technique coupled with time-resolved photoionization mass spectrometry detection [16,21–23]. They have established, among several other kinetic features, that resonance stabilized unsaturated hydrocarbon radicals (allyl and propargyl) have significantly lower reactivity toward Br₂ than their saturated counterparts without resonance stabilization [22]. On the other hand, a higher RSE value of the free radical does not mean that it would necessarily react with a smaller rate coefficient [22]. These conclusions are in line with our results concerning the reactivity of the CH₃C(O)CH₂ radical with Br₂ (rate coefficients of the Br₂-reactions at $T = 298$ K are compared in Table 3).

3.4. Thermochemical implications

The long established standard enthalpy of formation of acetonyl, $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2) = -23 \pm 8$ kJ mol⁻¹, was proposed by King et al. by kinetic study of the gas-phase bromination of acetone [5], while the recent reports converge to a value which is ~ 10 kJ mol⁻¹ smaller (a thorough overview of the literature has been presented in [18]). The critically evaluated, recommended value is $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2) = -34 \pm 3$ kJ mol⁻¹ [10].

King et al. [5] measured the initial rates of the consumption of Br₂ in the temperature range 494–618 K using spectrophotometric techniques, and derived kinetic parameters for the elementary reaction $\text{Br} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \leftarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{HBr}$ from which the $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2)$ value given above was obtained. The derivation was based on a simple reaction mechanism, including $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{Br}_2$ (1), and an assumed activation energy of $E_1 = 4 \pm 4$ kJ mol⁻¹ for this reaction. The activation energy we have estimated by direct kinetic experiments is $E_1 \approx 2.3$ kJ mol⁻¹, which basically confirms the assumption of King et al. [5]. Therefore, we have re-evaluated the standard enthalpy of formation of acetonyl by taking the experimental data of these authors and making use of our E_1 and auxiliary thermochemical data from recent sources [10,24–26]. The re-calculation has returned -23 kJ mol⁻¹ for $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COCH}_2)$, that is, the very same value as reported by King et al. [5]. Obviously, it does not follow from this analysis that the ‘old’ enthalpy value should be preferred. In fact, currently there has been a clear consensus in favor of the lower enthalpy of formation of acetonyl [10,18] as noted. Some systematic errors may have occurred in the experiments of King et al. [5], or some of the assumptions they made were not correct to evaluating the experimental data. For example, termination of Br-atoms may have occurred on the walls of the reactor and so their steady state concentration was no longer controlled by the thermodynamic equilibrium in the homogeneous gas phase as assumed by King et al. [5].

In the reaction of acetonyl with Br₂, bromoacetone (acetonylbromide) and Br are the reaction products. Bromoacetone is formed also in the atmospheric degradation of 1-bromopropane [27] and it is one of the marker molecules for Br-atoms during the tropospheric ozone depletion episodes in the Arctic [28]. The only value for the enthalpy of formation of bromoacetone has been reported also by King et al. from an experimental study similar to that discussed in the previous paragraph proposing $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}) = -180 \pm 8$ kJ mol⁻¹ [11]. In our current work we have applied the G2 theoretical method with the atomization approach [6] to estimate a value of -170.2 kJ mol⁻¹ for the standard enthalpy of formation of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$. In the absence of other information, the average of the two data is proposed to be used as a compromise, but given with a large uncertainty: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}) = -176 \pm 8$ kJ mol⁻¹.

Acknowledgements

This work has been supported by the Hungarian Research Fund OTKA (contract OMFB-00992/2009) and the Polish-Hungarian Academic Exchange Program (No. 21/2011).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.03.026>.

References

- [1] H.B. Singh et al., J. Geophys. Res. Atmos. 109 (2004) D15S07.
- [2] K. Imrik et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 3958.
- [3] G. Kovács et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 4142.
- [4] E. Delbos, P. Devolder, L. ElMaimouni, C. Fittschen, K. Brudnik, J.T. Jodkowski, E. Ratajczak, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2941.
- [5] K.D. King, D.M. Golden, S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5541.
- [6] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [7] K.J. Laidler, Theories of Chemical Reaction Rates, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, 1969.
- [8] K.H. Hoyerermann, In physical chemistry – an advanced treatise, Kinetics of Gas Reactions, Vol. VI B, Academic Press, New York, 1975.
- [9] J.R. Alvarez-Idaboy, A. Galano, Theor. Chem. Acc. 126 (2010) 75.
- [10] S.P. Sander, R.R. Friedl, J.R. Barker, D.M. Golden, M.J. Kurylo, P.H. Wine, J.P.D. Abbatt, J.B. Burkholder, C.E. Kolb, G.K. Moortgat, R.E. Huie, V.L. Orkin, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 17, JPL Publication 10–6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2011.
- [11] K.D. King, D.M. Golden, S.W. Benson, J. Chem. Thermodyn. 3 (1971) 129.
- [12] E.E. Greenwald, S.W. North, Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 6031.
- [13] J. Zádor, A.W. Jasper, J.A. Miller, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 11040.
- [14] J.T. Jodkowski, M.T. Rayez, J.C. Rayez, T. Bérces, S. Dóbé, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 9219.
- [15] E. Drougas, D.K. Papayannis, A.M. Kosmas, J. Mol. Struct. Theochem. 623 (2003) 211.
- [16] R.S. Timonen, J.A. Seetula, D. Gutman, J. Phys. Chem. 94 (1990) 3005.
- [17] J. Espinosa-García, A. Márquez, S. Dóbé, Chem. Phys. Lett. 373 (2003) 350.
- [18] A.M. El-Nahas, J.W. Bozzelli, J.M. Simmie, M.V. Navarro, G. Black, H.J. Curran, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 13618.
- [19] I. Szilágyi, K. Imrik, D. Sarziński, S. Dóbé, T. Bérces, React. Kinet. Catal. Lett. 77 (2002) 341.
- [20] J. Vázquez, M.E. Harding, J. Gauss, J.F. Stanton, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 12447.
- [21] R.S. Timonen, E. Ratajczak, D. Gutman, J. Phys. Chem. 92 (1988) 651.
- [22] R.S. Timonen, J.A. Seetula, D. Gutman, J. Phys. Chem. 97 (1993) 8217.
- [23] R.S. Timonen, J.A. Seetula, J.T. Niiranen, D. Gutman, J. Phys. Chem. 95 (1991) 4009.
- [24] M.W. Chase, J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr. 9 (1998) 1.
- [25] J. Chao, J. Phys. Chem. Ref. Data 15 (1986) 1369.
- [26] R. Janoschek, M.J. Rossi, Int. J. Chem. Kinet. 36 (2004) 661.
- [27] D.J. Wuebbles, K.O. Patten, D. Wang, D. Youn, M. Martinez-Aviles, J.S.C. Francisco, Atmos. Chem. Phys. 11 (2011) 2371.
- [28] A. Keil, P.B. Shepson, J. Geophys. Res. D: Atmos. 111 (2006) D17303.